

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET APPLICATION DU GRAPHÈNE EN TANT QUE MOUSSE
ABSORBANTE DE CONTAMINANTS EN MILIEU AQUEUX ET AINSI
QU'ÉLECTRODE POUR LA DÉTECTION ÉLECTROCHIMIQUE DU
PEROXYDE D'HYDROGÈNE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

JEANNE ANDRÉ N'DIAYE

AOÛT 2016

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

J'aimerais adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce mémoire.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur et co-directeur de recherche, Professeur Mohamed Sij et Professeur Ricardo Izquierdo pour m'avoir donné l'opportunité de faire ma maîtrise au sein de leurs laboratoires, pour leurs nombreux conseils, leur patience et surtout pour leur aide précieuse et enfin leurs encouragements durant ces années. Je vous remercie de m'avoir permise de participer à des projets de recherche extrêmement inspirant tout en étant multidisciplinaire. Je remercie aussi Professeur Rami Abdelhaq pour ces précieux conseils quant à la suite de ma carrière et sa gentillesse.

Merci à mes parents, frères, sœur, belle famille et Jihad pour leur soutien moral et affectif ainsi que leurs encouragements.

J'ai une grosse pensée pour mes collègues et amis : Al-Hammadi Mohamed, Dr Eissa Shima, Dr Elshafa Reda, Mavash Farzaneh, Hmam Ons, Popescu Filip et Robichaud Alexandre.

Je remercie très chaleureusement Dr Poorahong Sujjitra pour son aide et pour les connaissances qu'elle m'a transmises.

Je tiens aussi à remercier tous les techniciens et toutes les techniciennes de laboratoire, les membres de l'administration du département de chimie, NanoQAM, Cofamic, les employés du magasin de chimie pour leur aide dans la réalisation des travaux de recherche.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
RÉSUMÉ.....	X
CHAPITRE I	
INTRODUCTION GÉNÉRALE	
1.1 Graphène : Méthodes de synthèse, propriétés et applications.....	1
1.1.1 Méthodes de synthèses.....	1
1.1.2 Propriétés du graphène.....	8
1.1.3 Applications	12
1.2 Oxyde de graphène : Synthèse et propriétés	13
1.2.1 Synthèses.....	13
1.2.2 Propriétés	15
CHAPITRE II	
MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DE SURFACES.....	
2.1 Introduction	17
2.2 Microscopie électronique à balayage.....	17
2.2.1 Principe général	17
2.2.2 Interactions electrons matière.....	18
2.3 Spectroscopie Raman.....	20
2.4 Diffraction des rayons X	23
2.5 Spectroscopie des photoelectrons émis par rayons X.....	25
CHAPITRE III	
REDUCED GRAPHENE OXIDE FOAM AS AN ENDOCRINE DISRUPTOR ADSORBANT IN AQUAOUS SOLUTIONS.....	
3.1 Résumé.....	28

3.2	Abstract	29
3.3	Introduction	30
3.3.1	Endocrine disruptors	30
3.3.2	Adsorption techniques of BPA and endocrine disruptors	30
3.3.3	Graphene based foam properties and applications	31
3.4	Experimental section.....	33
3.4.1	Chemicals	33
3.4.2	Graphene oxide synthesis.....	33
3.4.3	3D Porous GO-PEI-FeNPs Materials	34
3.4.4	Adsorption of BPA, Progesterone and Norethisterone	34
3.5	Instrumental Characterization	35
3.6	Results and Discussion	36
3.6.1	Membrane characterization	36
3.6.2	Effect of the adsorption Time.....	45
3.6.3	Adsorption process fitting	47
3.7	Conclusion.....	52
3.8	Aknowledgement.....	52
CHAPITRE IV		
TUNABLE DECORATION OF CVD- GRAPHENE WITH RHODIUM		
NANOPARTICLES FOR ENHANCED ELECTROCHEMICAL DETECTION OF		
HYDROGEN PEROXIDE.....		
4.1	Résumé.....	54
4.2	Abstract	55
4.3	Introduction	56
4.4	Experimental Method.....	59
4.4.1	Growth and Transfer of a Monolayer CVD Graphene onto PET Sheets.	59
4.4.2	Electrochemical Deposition and caracterizations.....	62
4.4.3	Structural and chemical characterization	63
4.5	Results and Discussions	63
4.6	Conclusion.....	76
4.7	Aknowledgement.....	76

CHAPITRE V	
CONCLUSION	77
APPENDICE A	
SUPPLEMENTARY INFORMATION CHAPITRE 3.....	79
APPENDICE B	
SUPPLEMENTARY INFORMATION CHAPITRE 4.....	81
BIBLIOGRAPHIE.....	87

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure 1.1 : Schémas représentant les différentes méthodes utilisées pour la synthèse du graphène. (Gong, 2011)	2
Figure 1.2 : Image représentant la méthode d'exfoliation mécanique employée par Geim et Novoselov	3
Figure 1.3 : Diagramme montrant le réseau hexagonal du graphène	9
Figure 1.4 : État des bandes électroniques de matériaux de types métal, isolant et semi-conducteur.	10
Figure 1.5: Représentation de la surface de Fermi où se touchent les bandes électroniques du graphène. (Castro Neto <i>et al.</i> , 2009)	11
Figure 2.1 Schématisation d'un microscope électronique à balayage. (Jacky, 2013).....	18
Figure 2.2 Représentation schématique de l'instrumentation RAMAN. (Methods, 2015).....	21
Figure 2.3 Représentation des processus impliqués lors de la diffusion de la lumière en spectroscopie RAMAN. (Douglas A. Skoog, 2003b)	22
Figure 2.4 Schémas d'un diffractomètre. (Douglas A. Skoog, 2003a)	23
Figure 2.5 Processus de diffraction des rayons X lors d'interaction avec la matière. (Douglas A. Skoog, 2003a)	24
Figure 2.6 Représentation schématique du fonctionnement d'un spectromètre photo-électronique des rayons X. (Lidia Martínez, 2012)	26
Figure 3.1 a) Optical image of the composite foam b) and c) SEM images at different magnification	36
Figure 3.2 Raman spectra of a)GO, b)GO-PEI and c)GO-PEI-FeNPs	38

Figure 3.3 XPS of (A) survey spectrum of the GO foam and GO-PEI foam (B) the high resolution spectrum of C1s and (C) O1s before and after functionalization with PEI.....	41
Figure 3.4 XRD of A) GO, B) Metallic iron, C) GO-PEI and D) GO-PEI-FeNPs .	44
Figure 3.5 Effect of time on the removal percentage of Bis-Phenol A (BPA), Progesterone and Norethisteron.	47
Figure 3.6 Linear plot of A) the Langmuir, B) the Freundlich adsorption model for BPA, Progesterone and Norethisterone. C): zoom of the Langmuir fitting for Norethisterone.....	50
Figure 4.1 (A) Schematic of the procedures for preparation of RhNPs-CVD graphene working electrodes for electrochemical measurements (B) Digital image transferred CVD-graphene on PET substrate (C) Optical microscopic image of RhNPs-CVD graphene working electrodes (D) Optical microscopic image of CVD graphene on PET.	61
Figure 4.2 SEM of Rh-CVD graphene at various deposition time (A) 60 second (B) 120 second (C) 180 second and (D) 240 second in 500 ppm rhodium solution pH 5.0 at the deposition potential -0.8 V vs Ag/AgCl (3 M KCl)	64
Figure 4.3 EDS mapping of carbon and Rh on graphene for various electroreduction time from 60 to 240 second.	67
Figure 4.4 Raman spectra of the graphene electrode before and after rhodium at various deposition times from 60 to 240 seconds.....	69
Figure 4.5 XPS of (A) survey spectrum on the graphene electrode before and after rhodium (B) the high resolution and deconvoluted spectra of Rh3d on the graphene rhodium electrode.	71
Figure 4.6 Cyclic voltammograms for the oxidation of 0 to 5.0 mM H ₂ O ₂ in 0.1 M PBS pH 7.0 at the CVD graphene and various deposition times of Rh on CVD graphene; scan rate: 50 mV s ⁻¹	75
Figure 4.7 (A) Example chronoamperograms with (red line) and without (black line) 2.0 mM hydrogen peroxide at various electrodes, step potential: +0.3 V. Inset shows the zoom in response to CVD graphene (B) Calibration curve (the currents were measured at a time of 20 s).	75
Figure A.1 Fig S 1 : FTIR spectra.....	80

Figure B.1	Figure 1S Typical potentiostatic current transients for the nucleation of Rh on CVD graphene from a 500 ppm RhCl_3 pH 5.0 on CVD graphene at potential -0.8 V vs Ag/AgCl.....	82
Figure B.2	Figure 2S $(I/\text{IMAX})^2$ vs t/t_{max} analysis of transient responses for Rh electrodeposition on CVD graphene compare with the data calculated for instantaneous and progressive nucleation from Sharifker and Hills.....	83
Figure B.3	Figure 3S EDS mapping.....	84
Figure B.4	Figure 4S EDS intensity.....	85
Figure B.5	Figure 5S compared sensitivity for various electrodes	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
Tableau 1.1 Tableau représentant les différentes sources de carbone, les différents catalyseurs et gaz réducteur utilisé pour la synthèse du graphène.....	5
Tableau 1.2 : Sommaire des différentes méthodes d'oxydation du graphite. (Brodie, 1859; Hummers et Offeman, 1958; Marcano <i>et al.</i> , 2010; Staudenmaier, 1898)	14
Tableau 3.1 Isotherm Parameters for the Adsorption of BPA, Progesterone and Norethisterone by the Graphene composite	51

RÉSUMÉ

Le graphène étant un matériau très en vogue et possédant un grand potentiel vis-à-vis de son application dans divers domaines de la recherche, deux applications du graphène sont étudiées dans ce mémoire.

En premier lieu, une membrane poreuse et magnétique à base d'oxyde de graphène réduit (RGO) et de nanoparticules de Fer a été fabriquée. Les étapes de la fabrication de la membrane sont simples, une solution d'oxyde de graphène synthétisée par la méthode de Hummers modifiée pour les besoins du laboratoire, a été mise en contact avec du polyéthylèneimine (PEI), un polymère possédant des fonctionnalités de type amine et des particules de Fer. Une réaction instantanée se produit entre les fonctions carboxyliques présentes sur les rebords des feuillets de GO en solution et les amines du polymère; formant ainsi un lien covalent amide. La membrane a été caractérisée en utilisant les outils conventionnels d'analyse de surface, tel que le Microscope Électronique à Balayage (MEB) pour déterminer sa structure poreuse, la spectroscopie Raman pour étudier l'effet du processus de fabrication sur le squelette carboné du GO, la diffraction des rayons X pour analyser la structure des nanoparticules de Fer insérés dans la matrice de la mousse et pour finir la spectroscopie photon-électronique à rayon X pour confirmer les résultats obtenus. Suite à la caractérisation, la mousse fut utilisée afin de décontaminer les eaux de différents perturbateurs endocriniens ayant des structures similaires telles que le bisphénol A (BPA), la Progestérone et le Norethisterone.

En second lieu, une électrode à base de graphène et de nanoparticules de rhodium a été fabriquée. Le type de graphène utilisé dans ce cas, est une couche monoatomique qui a été synthétisée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un catalyseur métallique entre autres le cuivre. En s'appuyant sur les propriétés catalytiques du graphène, les nanoparticules de rhodium y ont été déposées par électrodéposition. Il a été observé que le temps avait un effet sur la formation des nanoparticules. L'électrode obtenue a ainsi été caractérisée avec les mêmes techniques que la mousse, suite à sa caractérisation, elle fût utilisée afin de détecter électro-chimiquement le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La comparaison d'une électrode de graphène et d'une électrode composite a montré qu'un monofeuillet atomique de graphène était capable de détecter H_2O_2 avec par contre une sensibilité faible. Néanmoins, l'ajout de nanoparticules à la surface du feuillet permet l'amélioration de la sensibilité par 73 fois.

Le format général de ce mémoire est le suivant. Tout d'abord, le chapitre 1 introduit le sujet en mettant en contexte les méthodes de synthèse, les propriétés ainsi que les applications du graphène et de l'oxyde de graphène. Le chapitre 2 décrit les techniques de caractérisation pouvant être utilisées afin d'étudier les phénomènes se produisant à la surface du graphène. Pour finir, les chapitres 3 et 4 présentent les résultats obtenus pour les applications citées ci-haut sous forme d'articles scientifiques.

CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Graphène : Méthodes de synthèse, propriétés et applications

1.1.1 Méthodes de synthèses

Différentes méthodes de synthèse du graphène ont été développées au cours de la dernière décennie. Ces méthodes se divisent en deux catégories : l'approche descendante et l'approche ascendante '*top down et bottom up*'.

L'approche descendante implique la formation du graphène à partir de la séparation des feuillets de graphite notamment en utilisant des techniques telles que l'exfoliation mécanique ainsi que chimique. La formation du graphène par l'approche ascendante '*bottom up*' contrairement au *top down* se produit par la formation d'un réseau atome par atome jusqu'à l'obtention de feuillets de taille désirée. Des techniques comme l'épitaxie et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont utilisées. La figure 1 résume schématiquement ces différentes techniques. (Gong, 2011)

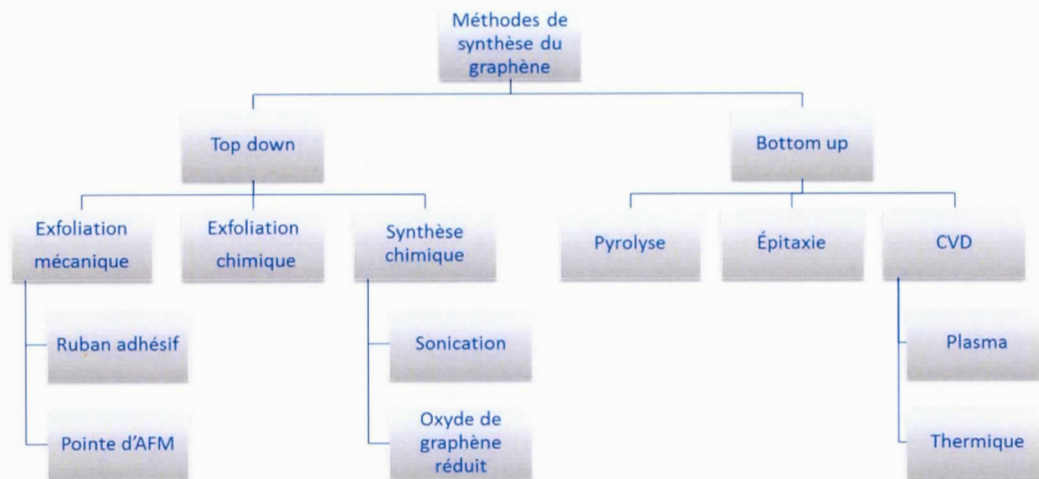


Figure 1.1 : Schémas représentant les différentes méthodes utilisées pour la synthèse du graphène. (Gong, 2011)

1.1.1.1 L'exfoliation mécanique

La méthode d'exfoliation a été l'une des premières méthodes employée pour la formation de graphène de haute qualité. Cette technique consiste à appliquer un stress mécanique de type longitudinal ou transversal généré à la surface de matériaux de type multicouche à l'aide de simple ruban adhésif ou d'une pointe d'AFM.

a) *La méthode du ruban adhésif :*

Employée pour la première fois par Geim et Novoselov. Ces deux prix Nobel (2010) ont utilisé un ruban adhésif sur un carbone pyrolytique (HOPG : *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) possédant une épaisseur de 1mm est utilisé en tant que précurseur. Les étapes de formation du graphène sont les suivantes, le HOPG est tout d'abord traité dans un plasma d'oxygène afin de créer des Mesas de 5 μ m de profondeur. Celles-ci sont plongées dans une solution photorésine l'échantillon est ensuite cuit et le HOPG est clivé de la résine. En dernier lieu, le ruban adhésif est employé pour arracher de manière répétitive les feuillets de graphite.(Cooper *et al.*, 2012; Wonbong Choi, 2011)



Figure 1.2 : Image représentant la méthode d'exfoliation mécanique employée par Geim et Novoselov

b) *L'épitaxie : Décomposition thermique du carbure de silicium :*

C'est une technique qui permet d'obtenir du graphène à partir de la sublimation du carbure de silicium à haute température et très basse pression. C'est-à-dire qu'en chauffant le matériau entre 1000°C et 1500 °C dans un système ultravide, il y a évaporation de la silice laissant ainsi une surface riche en atomes de carbone qui se réorganiseront en une couche de graphène. Étant donné que le matériau de base utilisé est de même type que le matériau désiré, ce processus est appelé homo-épitaxie dans le cas contraire la dénomination changerait et serait appelé hétéroépitaxie. (Hass *et al.*, 2008; Tetlow *et al.*, 2014)

c) *Dépôt chimique en phase vapeur (Méthode CVD)*

➤ *Processus de fabrication*

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur est un processus largement employé afin de produire des matériaux de haute qualité. Dans ce procédé, des molécules de gaz sont introduites dans une chambre contenant un substrat métallique chauffé à haute température. Ce substrat métallique joue aussi le rôle de catalyseur pour la formation du graphène. Les types de métaux employés sont des métaux de transition, dont le cuivre, le nickel, palladium, Ruthénium et l'iridium. Le métal est tout d'abord mis au contact d'un gaz réducteur tel que l'hydrogène ou l'argon à haute température (1000°C) et faible pression dans un tube en quartz de diamètre variable. Une source de carbone est par la suite introduite, l'interaction entre cette source carbonée et le substrat provoque la décomposition du gaz à la surface du substrat, qui suite à différents types de réactions de surface produira ainsi un film : le graphène. (Bae *et al.*, 2010; Choi *et al.*, 2010; Cooper *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2009)

Le tableau 1 résume les différentes sources de carbone ainsi que et les différents métaux de transition utilisé pour la formation du graphène. (Coraux *et al.*, 2008; Kwon *et al.*, 2009; Sutter *et al.*, 2008; Wood *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2010)

Tableau 1.1 Tableau représentant les différentes sources de carbone, les différents catalyseurs et gaz réducteur utilisé pour la synthèse du graphène

Source de carbone	Métal catalyseurs	Gaz réducteur
Gaz (Méthane)	Cuivre	Hydrogène
Liquides (ethanol, propanol, ethylènediamine)	Nickel	Argon
Solide (férocène)	Iridium, Palladium, Ruthénium	-

Le Nickel et le cuivre sont les deux métaux les plus utilisés pour la production de graphène par CVD. Dans le cas du Nickel, le graphène obtenu est un mélange de monocouche et polycouche. Ce phénomène est principalement dû à la haute solubilité du carbone à la surface de ce métal. Par contre dans le cas du cuivre, le graphène formé possède une épaisseur uniforme, en grande partie monocouche. (Li *et al.*, 2009)

❖ Mécanisme de formation du graphène à la surface du cuivre et du nickel.

❖ Sur le cuivre

La formation du graphène sur la surface du cuivre suit le mécanisme suivant

Le substrat est chauffé à haute température, ce qui induira l'élimination des oxydes à sa surface ainsi que la formation de domaine cristallin. L'exposition continue au mélange de gaz (H_2/CH_4) provoquera un processus de nucléation qui fera en sorte que les molécules de méthane se décomposeront en carbone et dihydrogène pour ensuite être adsorbées à la surface du métal. L'étape suivante implique la formation d'îlots à la surface du cuivre. Ces îlots se propageront de plus en plus pour finalement s'agréger et former un film continu de graphène. Il est important de noter que les domaines de graphène initiaux peuvent posséder différentes orientations dues à la cristallographie (poly-cristallinité et mono-cristallinité) du cuivre utilisé (Li *et al.*, 2009; Mattevi *et al.*, 2011).

❖ Sur le nickel

Contrairement au cuivre, le mécanisme de formation du graphène sur le nickel est composé de deux étapes, dans un premier temps, le dépôt d'une couche mince de nickel de 200nm d'épaisseur sur Si/SiO₂.

Dans un deuxième temps, le substrat est chauffé à haute température, une source de carbone est par la suite introduite dans un tube en quartz, où elle sera décomposée. Les atomes de carbone résultant seront diffusés à la surface du nickel pour y être dissous et ainsi former un film de graphène durant le processus de refroidissement. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte en particulier la température, la pression, la composition en gaz réducteur ainsi que la source de carbone, le débit de gaz, le temps de réaction et pour finir, le taux de refroidissement. (Ajay et Chee Huei, 2013)

d) La voie chimique

Plusieurs méthodes ont été explorées autour de la voie chimique dans le but d'isoler des monofeuillets graphitiques. D'une part l'intercalation de métaux alcalins entre les couches de graphite et d'autre part la dispersion du graphite dans des solvants organique telle que le NMP.

❖ Intercalation de métaux alcalins

En ce qui concerne les métaux alcalins, ceux-ci possédant un rayon ionique beaucoup plus petit que la distance interfeuillet du graphite ce qui leur permet de s'y insérer facilement. Cette méthode a été employée par Kaner et Al et 2003. Ils utilisèrent le potassium qui en présence de graphite sous gaz d'hélium à 200°C forme un composé KC_8 . Ce composé mis en contact avec l'éthanol forme une réaction exothermique qui conduira à la dissolution du potassium en un produit basique (époxy-potassium). Ainsi, il y aura production d'hydrogène aidant à la séparation des feuillets de graphite pour donner du graphène.(Viculis *et al.*, 2003)

❖ Dispersion du graphite dans les solvants organique

Cette méthode de production du graphène mène à la dispersion du graphène dans le NMP (N-méthyl-pyrrolidone) et d'y appliquer une période de sonication afin de séparer encore une fois les feuillets. Le NMP permet de minimiser l'énergie requise pour l'exfoliation du graphite. (De *et al.*, 2010; Hernandez *et al.*, 2008)

1.1.2 Propriétés du graphène

Le carbone possède plusieurs allotropes dont le graphite, les nanotubes de carbone, le diamant, et enfin pour finir le graphène qui est le dernier à avoir été découvert en 2004 par Geim et Novoselov. C'est un matériau possédant des propriétés intéressantes telles que sa structure en nid d'abeille, son excellente conductivité électrique et thermique et ses propriétés optiques. C'est différentes propriétés seront décrites dans cette partie.

1.1.2.1 Structure du graphène

La structure en nid d'abeille (figure 1.3) du graphène lui confère une excellente stabilité. Ce réseau est entre autres composé de carbone hybridé sp^2 , impliquant ainsi la formation de 4 liens, dont trois liaisons σ provenant des orbitales s , p_x , p_y entre 3 carbones voisins et un lien π orienté hors du plan (orbitale p_z). Ces orbitales présentent un angle de 120° . Il a été démontré par microscopie électronique à transmission qu'une feuille de graphène possédait 2 sous réseau atomique communément appelé A et B et que ces réseaux correspondraient à un réseau de bravais triangulaire. (Allen *et al.*, 2010; Heyrovska, 2008)

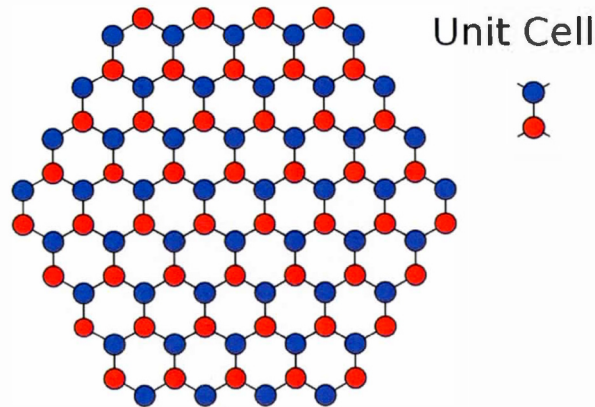


Figure 1.3 : Diagramme montrant le réseau hexagonal du graphène (Fuhrer.)

1.1.2.2 Propriétés électriques du graphène

Les matériaux sont souvent décrits comme étant des conducteurs, isolants ou semi-conducteurs. Ils se différencient par l'aspect de leurs bandes de valence et de conduction. La bande de valence possède les électrons qui aident à la stabilité du matériau en termes de voisinage atomique localisé. Par contre les électrons de la bande de conduction participent intrinsèquement à la conduction électrique au sein du matériau. Ces deux bandes sont séparées par un écart '*gap*' qui correspond à une zone interdite aux électrons. Comme le montre la figure 1.4, les conducteurs possèdent une bande de valence pleine chevauchant la bande de conduction partiellement remplie, par contre les isolants et les semi-conducteurs possèdent une largeur de bande '*band gap*'. Dans le cas des semi-conducteurs la largeur de bande est inférieur ou égal à 1 eV, une augmentation de la température permet de faire passer les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant ainsi un espace vide nommé trou. (Fuhrer.)

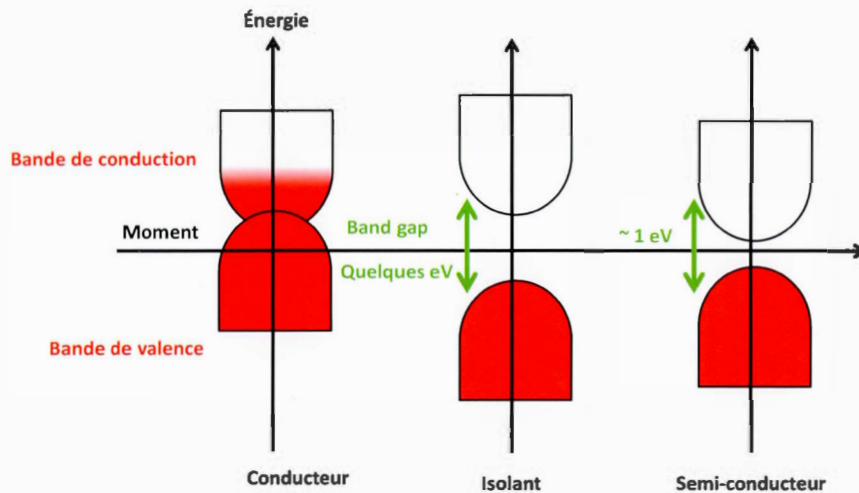


Figure 1.4 : État des bandes électroniques pour les matériaux de types métal, isolant et semi-conducteur.

Le graphène est considéré comme étant un matériau 2D de type semi-conducteur. Contrairement aux autres semi-conducteurs, il ne possède aucune bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction (Zero-bande Gap). Ses deux bandes sont représentées par des cônes dits les cônes de Dirac, ou ils se rejoignent en un point précis, nommé point de Dirac au niveau de Fermi. Il est possible de modéliser la surface de Fermi comme montré en figure 1.5 afin de pouvoir observer ce phénomène. (Castro Neto *et al.*, 2009; Geim et Novoselov, 2007; Novoselov *et al.*, 2005; Wallace, 1947)

Cette surface de Fermi est l'énergie frontière entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans le cas du graphène, la surface de Fermi est constituée de six cônes doubles dont les intersections se nomment point de Dirac. Cette structure particulière au graphène, implique que le mouvement des électrons sur sa surface se fait d'une toute autre manière, les électrons ne sont plus représentés de manière individuel mais plutôt comme étant un groupes d'électrons communément appelé Fermion de Dirac interagissant ensemble. De ce fait, ces particules peuvent voyager sur la surface 2D du graphène de manière balistique à une vitesse relativiste. Ainsi, la mobilité des électrons peut atteindre une valeur de $15\,000\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ avec une résistivité de feuille inférieur à celle du cuivre de $10^{-6}\Omega.\text{cm}^{-1}$. (Geim et Novoselov, 2007; Novoselov et al., 2005; Wallace, 1947)

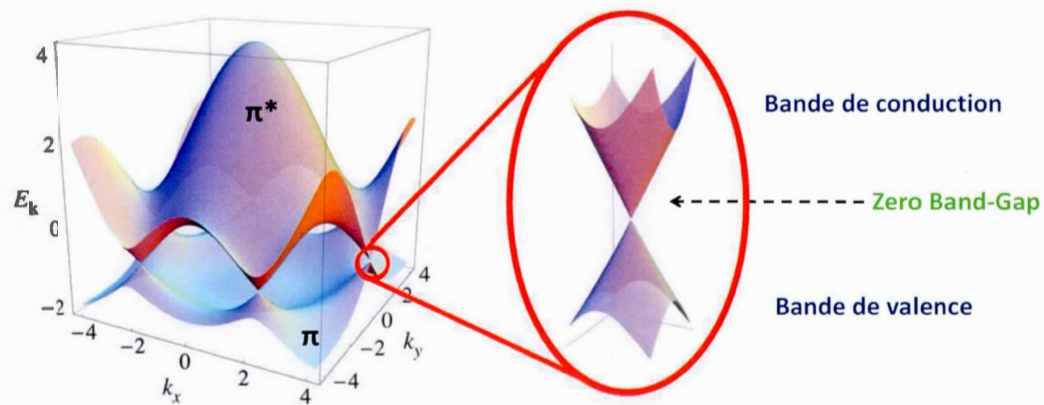


Figure 1.5: Représentation de la surface de Fermi où se touchent les bandes électronique du graphène. (Castro Neto *et al.*, 2009)

1.1.2.3 Propriétés optiques

Le graphène étant non seulement très conducteur, mais aussi extrêmement rigide, avec une résistance à la traction de plus de 130 GPa, il présente une autre propriété attrayante, qui est sa haute transparence optique. Ce matériau étant constitué d'une couche mince d'atome de carbone, les photons peuvent passer facilement à travers sa maille. Il absorbe 2,3% de la lumière blanche incidente et 2,8% de la lumière verte. Ceci est une conséquence liée à la structure de bande conique particulière du graphène avec une structure électronique de faible énergie tel que discuté plutôt. (Nair *et al.*, 2008)

1.1.3 Applications

Le graphène peut être employé dans multiples applications, notamment dans des transistors à effet de champ grâce à sa structure qui lui confèrent une haute mobilité des électrons à sa surface. Il est aussi utilisé dans des capteurs de gaz tel que NO₂, CO, NO, NH₃, ou même biocapteur pour la détection du glucose ou d'allergènes alimentaires. Le graphène est aussi utilisé en tant que conducteur de charge dans les cellules solaires ainsi que comme collecteur de lumière dont les cellules peuvent atteindre une efficacité de 15,6%. (Eissa *et al.*, 2013; Eissa *et al.*, 2014; Pumera, 2011; Schwierz, 2010; Varghese *et al.*, 2015; Wang, J. T.-W. *et al.*, 2014; You *et al.*, 2015)

1.2 Oxyde de graphène : Synthèse et propriétés

1.2.1 Synthèses

1.2.1.1 Synthèse de Brodie

Cette méthode mise au point par le chercheur britannique B. C. Brodie en 1859 consiste essentiellement à oxyder des feuillets de graphite en utilisant du chlorure de potassium (KClO_3) dans l'acide nitrique fumant. Il se rendit compte de la formation d'oxyde à la surface du graphite impliquant deux phénomènes, premièrement une augmentation de la masse des feuillets et en deuxième lieu la possibilité de disperser ce nouveau matériau. Il calcula alors le ratio entre C, H et O et trouva les valeurs suivantes C : H : O (61.04 : 1.85 : 37.11). (Brodie, 1859)

1.2.1.2 Synthèse de Staudenmaier-Hoffman-Hamdi

Cette synthèse fut publiée 40 ans après Brodie. Staudenmaier a reproduit la méthode Brodie, en y changeant certains paramètres. Sa méthode consiste à mélanger lentement du chlorure de potassium à une solution d'acide sulfurique et d'acide nitrique concentré et du graphite. Le mélange est maintenu sous agitation durant 1 semaine dans un milieu refroidi. Durant ce temps du dioxyde de chlore se forme et est évacué à l'aide de gaz inerte (CO_2 ou N_2). Contrairement à Brodie il fit une réaction progressive. Ceci permit entre autres d'augmenter le taux d'oxydation des feuillets de graphite. (Staudenmaier, 1898)

1.2.1.3 Synthèse de Hummers

La synthèse de Staudenmaier-Hoffman et Hamdi se trouvant être longue et dangereuse due au dégagement de vapeurs d'acide ainsi qu'à la grande probabilité d'explosion, Hummers publia en 1958 un nouveau procédé pour synthétiser de l'oxyde de graphite réduisant ainsi les risques d'explosion et le temps de réaction. Hummers et Offeman utilisèrent un mélange d'acide sulfurique, nitrate de sodium et de permanganate de potassium à une température d'environ 45°C durant 2H (Hummers et Offeman, 1958; Marcano *et al.*, 2010)

Plusieurs variantes de cette réaction ont été faites à partir de la synthèse de Hummers (voir tableau 1.2). Ces variations impliquent le changement de stœchiométrie ou le changement d'un réactif. Pour la méthode modifiée de Hummers, la stœchiométrie entre le KMnO_4 et le nitrate de sodium passe de 3 à 6 KMnO_4 .

Tableau 1.2 : Sommaire des différentes méthodes d'oxydation du graphite. (Brodie, 1859; Hummers et Offeman, 1958; Marcano *et al.*, 2010; Staudenmaier, 1898)

Synthèses	Brodie	Staudenmaier-Hoffman	Hummers	Hummers modifié	Hummers améliorée
Réactifs	KClO_3 HNO_3	KClO_3 HNO_3 , H_2SO_4	3KMnO_4 0.5NaNO_3 , H_2SO_4	6KMnO_4 0.5NaNO_3 , H_2SO_4	6KMnO_4 $1\text{H}_3\text{PO}_4$, $9\text{H}_2\text{SO}_4$

1.2.2 Propriétés

L'oxyde de graphène est considéré comme un matériau précurseur du graphène. Celui-ci possède néanmoins des propriétés différentes à son homologue. Tout d'abord, la structure du GO est caractérisée par le fait que la feuille de GO se compose d'un réseau à base de carbone de cycle hexagonal ayant à la fois des atomes de carbone hybridés sp^2 et d'atomes de carbone hybridé sp^3 portant des groupements fonctionnels oxygénés. Ces fonctions oxygénées lui confèrent des propriétés amphiphiles par leur présence sur les bordures (hydrophile) et un plan basal hydrophobe. Ceci lui permet entre autres d'avoir une meilleure solubilité que le graphène dans différents solvants. Par contre les fonctions oxygénées se comportent comme une barrière au transport de charge en interrompant le parcours de percolation, impliquant une résistance de feuille de l'ordre de $10^{12} \Omega/\square$. (Huang *et al.*, 2011)

Malgré cette faible conductivité électrique étant un homologue du graphène, il possède des bonnes propriétés mécaniques avec un module de Young d'une valeur reportée de 32 GPa. En plus de ces différentes caractéristiques, le GO présente aussi des propriétés optiques intéressantes dues à la présence d'un phénomène de photoluminescence (PL). Cette luminescence se situe dans la région UV- proche infra rouge, est essentiellement due à la recombinaison des paires d'électrons-trous (e-h), et est localisée au sein de petits groupes de carbone sp^2 intégré au sein d'une matrice de carbone sp^3 (Chen *et al.*, 2012; Gao *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2008).

[Cette page a été laissée intentionnellement blanche]

CHAPITRE II

MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DE SURFACES

2.1 Introduction

Le chapitre suivant décrit les différents techniques de caractérisation des surfaces telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie RAMAN, la diffraction des rayons X, la spectroscopie de photoélectron X (XPS) utilisées pour ce travail de recherche.

2.2 Microscopie électronique à balayage

2.2.1 Principe général

La microscopie électronique à balayage permet plusieurs types d'analyses telles que l'étude de l'aspect topographique, les distances interatomiques ainsi que l'analyse des caractéristiques micro structural d'objets solides.

Les analyses se basent sur la détection des électrons secondaires survenant des interactions électron-matière à la surface de l'échantillon, balayé par quelques électrons incidents primaires. La diffusion de ces électrons primaires peut engendrer deux types d'interactions. Tout d'abord des interactions électrostatiques entre les électrons et le noyau nommées diffusion élastique ou une diffusion inélastique. Ceci permettra entre autres l'obtention d'images de hautes résolutions comme il est illustré en figure 2.1.(Jacky, 2013; Sylvain et Éric, 2007)

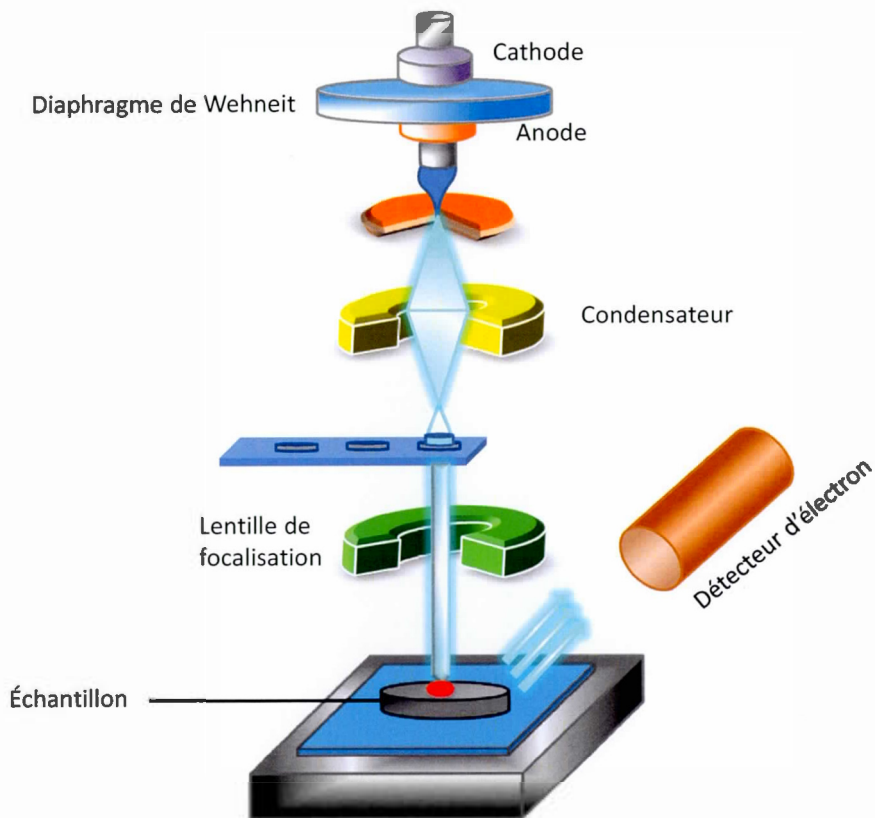


Figure 2.1 Schématisation d'un microscope électronique à balayage. (Jacky, 2013)

2.2.2 Interactions électrons matière

Durant l'envoi du faisceau d'électrons, une variété de signaux peuvent être récoltés lors de la décélération des électrons incidents dans l'échantillon. Lorsque le faisceau de lumière atteint la matière, il se produit plusieurs types d'interactions électrons-matière pouvant conduire à des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des émissions Auger et enfin des émissions de rayons X. (Jacky, 2013; Sylvain et Éric, 2007)

a) Électrons rétrodiffusés

Ils sont obtenus lors de choc élastique entre des électrons primaires avec le noyau atomique et certains chocs inélastiques avec des électrons orbitaux. Ce type d'électron est réémis avec une faible perte d'énergie $E_0 \approx E_1$ soit 30KeV. Les images produites sont de faible résolution (de l'ordre du μm) et sont généralement sensibles aux numéros atomiques des atomes présents dans un échantillon. (Jacky, 2013; Sylvain et Éric, 2007)

b) Électrons secondaire

Ce sont des électrons de faible énergie (10-50eV), ils résultent de chocs inélastiques entre un électron primaire et les atomes de l'échantillon. Le phénomène qui se produit est que l'électron primaire va céder de l'énergie à un électron de la bande de valence de l'atome. Ceci provoque entre autres l'éjection par ionisation de l'atome d'un électron secondaire. (Jacky, 2013; Sylvain et Éric, 2007)

c) Électron Auger

Pour l'obtention d'un électron Auger, un électron primaire est bombardé, ce qui entraîne l'éjection d'un électron des couches interne de l'atome. L'atome entre ainsi dans un état excité. Le produit du processus de désexcitation fait en sorte que la place vacante peut être remplie par un électron d'une couche de plus haute énergie. Provoquant ainsi un dégagement d'énergie. Cette énergie sera absorbée par un électron qui sera éjecté de l'atome. (Jacky, 2013; Sylvain et Éric, 2007)

2.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique qui a été découverte par Sir C. V. Raman et Krishnan, ils furent les premiers à observer le phénomène de diffusion inélastique en 1928. Il fit passer la lumière dans un filtre photographique afin de créer une lumière monochromatique. Il observa qu'une faible portion de cette lumière changea de fréquence. Ce type d'analyse permet entre autres d'acquérir des informations concernant les vibrations moléculaires pouvant mener à l'identification de la structure chimique de composé tant organique qu'inorganique ainsi que leur quantification.

Le principe de fonctionnement illustré à la figure 2.2 indique qu'une source de lumière monochromatique est envoyée sur un échantillon. Trois phénomènes se produisent lorsque les photons entre en contact avec l'échantillon, la diffusion, l'absorption et enfin la transmission de la lumière faisant parvenir au détecteur l'information est ensuite envoyée à un microprocesseur.

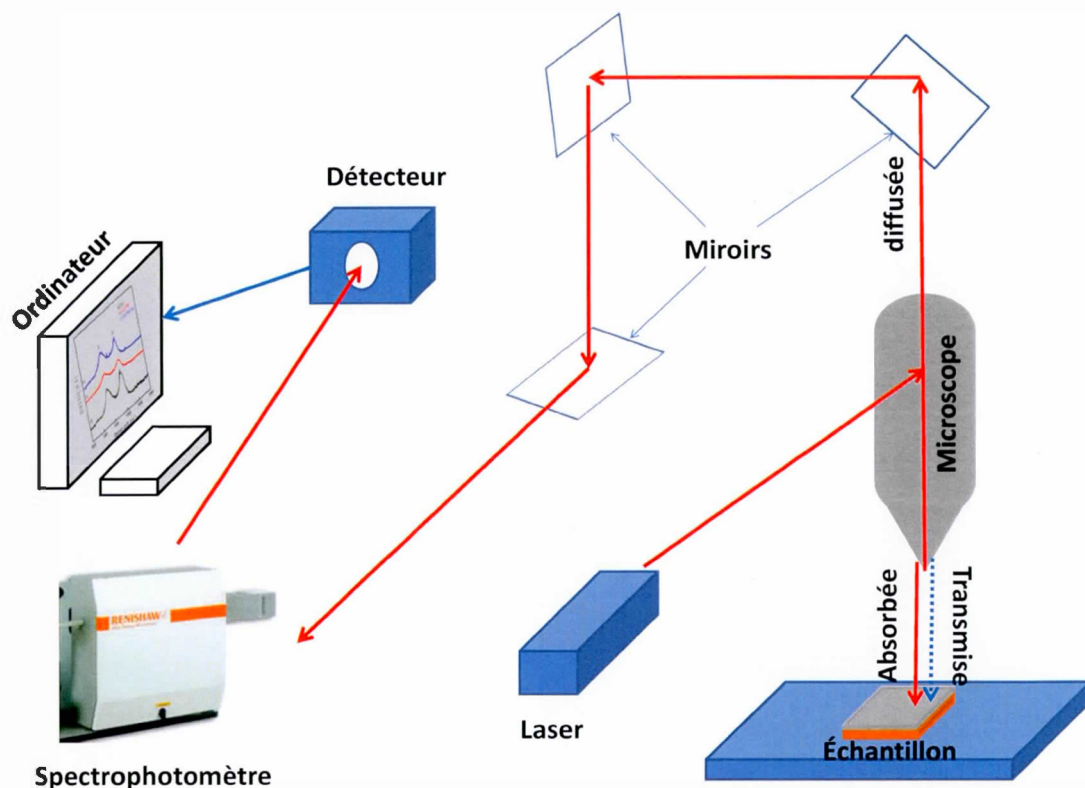


Figure 2.2 Représentation schématique de l'instrumentation RAMAN.
(Methods:, 2015)

Cette technique consiste essentiellement à observer les modes vibrationnels et rotationnels dans un matériau. La lumière diffusée est de deux types élastique et inélastique. Ces différents types de diffusion sont illustrés en figure 2.3

- a) Lors de la diffusion élastique les photons diffusés possèdent la même fréquence que les photons provenant de la source, par contre une variation de la polarisabilité de la molécule est quand même observée. Cette diffusion est plus communément appelée diffusion Rayleigh. (Douglas A. Skoog, 2003b)

- b) La diffusion inélastique correspond à un décalage de la fréquence du photon diffusé à de plus basse ou plus haute fréquences induisant ainsi l'apparition de bandes Stokes et anti-stokes. Pour plus de précision, la raie Stokes correspond à un état vibrationnel ayant une énergie plus élevée que l'énergie de l'état fondamentale d'une molécule. La raie anti-stokes représente l'effet contraire. (Douglas A. Skoog, 2003b)

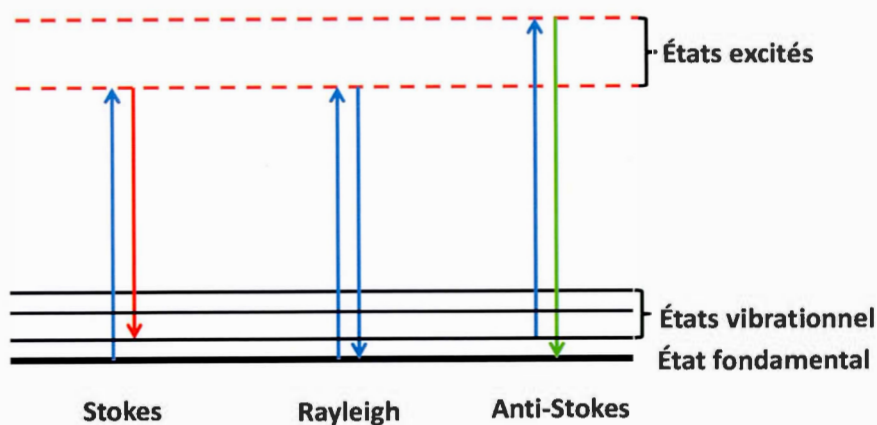


Figure 2.3 Représentation des processus impliqués lors de la diffusion de la lumière en spectroscopie RAMAN. (Douglas A. Skoog, 2003b)

2.4 Diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques lors de l'étude de corps cristallin. L'appareillage utilisé est généralement un Goniomètre qui comme il est illustré en figure 2.4 est constitué d'une source de rayons X (tube à rayon X), d'un monochromateur et d'un détecteur.

Lors de l'interaction des rayons X avec la matière, trois phénomènes principaux se produisent, l'effet photoélectrique, la diffusion incohérente (perte d'énergie de collision des photons incidents) et la diffusion cohérente. (Douglas A. Skoog, 2003a)

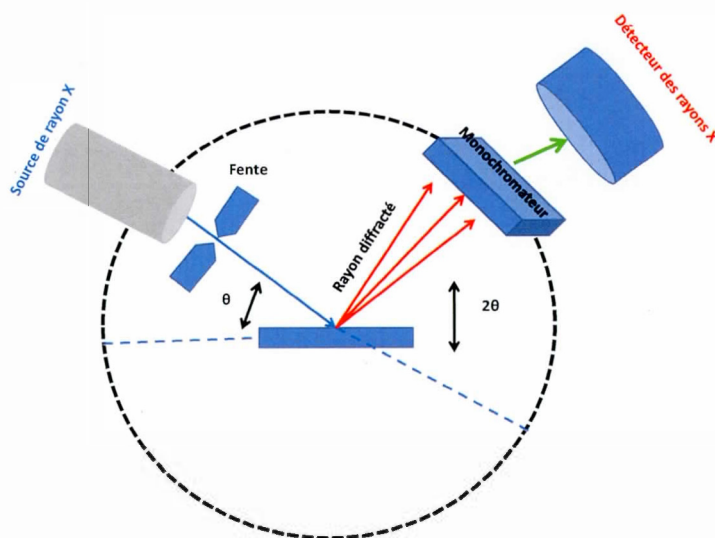


Figure 2.4 Schémas d'un diffractomètre. (Douglas A. Skoog, 2003a)

Le principe de cette méthode est le suivant, les rayons X sont générés dans un tube sous vide en chauffant une cathode en tungstène par une tension électrique. Par la suite, la surface de l'échantillon représentée par un empilement de plans est bombardée par ces rayons X. Les rayons diffusés auront la même fréquence que les rayons de la source; ceci est connu sous le nom de diffusion cohérente ou diffusion Rayleigh. Dans ce cas précis et comme illustré en figure 2.5, l'angle de réflexion est égal à l'angle incident et l'énergie du photon diffracté est plus faible que celle du photon incident; ceci est une caractéristique du phénomène de diffraction qui suit la loi de Bragg. (Douglas A. Skoog, 2003a)

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

(2.1)

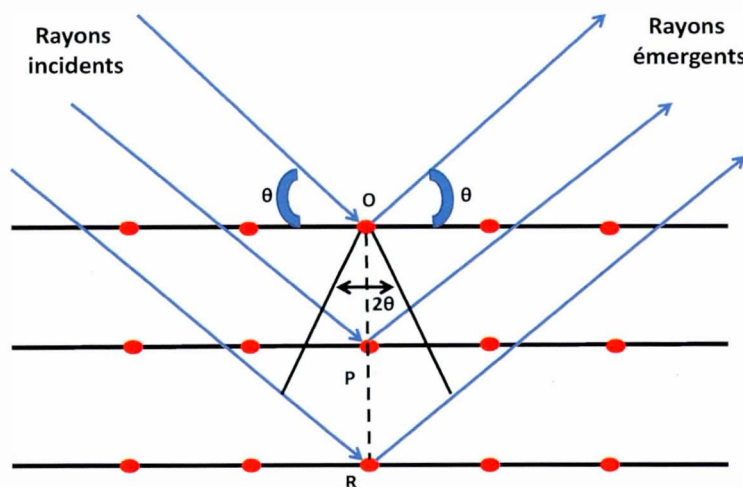


Figure 2.5 Processus de diffraction des rayons X lors d'interaction avec la matière. (Douglas A. Skoog, 2003a)

2.5 Spectroscopie des photoelectrons émis par rayons X

Le spectromètre à photoélectron est constitué d'une source de rayon X, d'un analyseur d'énergie d'électron et d'un détecteur d'électrons. La surface d'un échantillon est excitée par des rayons X (exemple : Al $K\alpha$) causant ainsi l'émission de d'électrons à une énergie spécifique. Cette énergie dite énergie cinétique (E_k), suit l'équation de conservation de l'énergie fondamentale de photoémission.(Lidia Martínez, 2012)

$$h\nu = E_B + E_K + \varphi_a \quad (2.2)$$

$h\nu$: Énergie du photon incident;

E_B : Énergie de liaison de l'électron;

E_K : Énergie cinétique;

Φ_a : Fonction de travail du spectromètre;

En mesurant l'énergie cinétique des électrons et en connaissant la fonction de travail du spectromètre, il est possible de déterminer les énergies de liaison des différents niveaux internes (état fondamental), ainsi que celles des niveaux externes (ou valence) participant à une liaison chimique dans un matériau. (Lidia Martínez, 2012)

Un analyseur est utilisé pour mesurer les différentes énergies des électrons, ces résultats serviront entre autres à mesurer l'énergie de liaison des photoélectrons émis. L'énergie de liaison et l'intensité d'un pic de photoélectrons permettent de déterminer l'identité élémentaire, l'état chimique, et la quantité d'un élément détecté. La figure 2.6 montre une schématisation d'un spectrophotomètre XPS (Lidia Martínez, 2012)

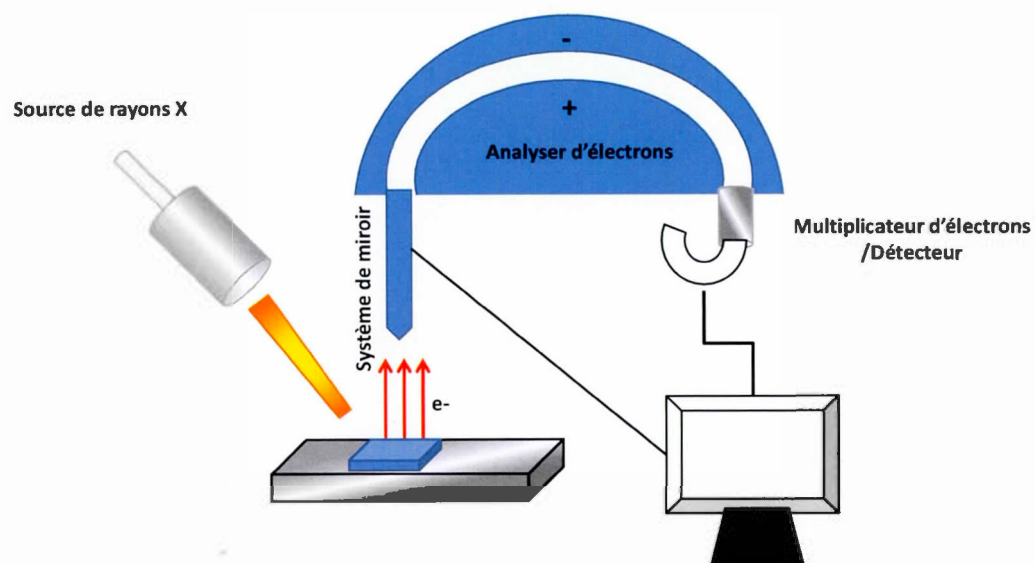


Figure 2.6 Représentation schématique du fonctionnement d'un spectromètre photo-électronique des rayons X . (Lidia Martínez, 2012)

CHAPITRE III

REDUCED GRAPHENE OXIDE FOAM AS AN ENDOCRINE DISRUPTOR ADSORBANT IN AQUAOUS SOLUTIONS

Jeanne N'Diaye^a, Sujittra Poorahong^b, Ons Hmam^a, Gaston Jimenez Contreras^a
Ricardo Izquierdo^{b,*} and Mohamed Siaj^{a,*}

^a Department of Chemistry and Biochemistry, Université du Québec à Montréal,
Montréal QC, H3C 3P8, Canada

^b Department of Computer Science, Université du Québec à Montréal, Montréal, QC,
H3C 3P8, Canada

*Corresponding author at: Email: siaj.mohamed@uqam.ca;
izquierdo.ricardo@uqam.ca

ACS Applied Material Interfaces, en préparation (2016).

3.1 Résumé

Une membrane poreuse et magnétique à base d'oxyde de graphène réduit (RGO) a été fabriquée, en utilisant des étapes de synthèse simple. La membrane est constituée d'oxyde de graphène, de polyéthylèneimine et de nanoparticules de fer et a été caractérisée par des outils classiques de d'analyse de surface, tels que la microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'observer la structure poreuse de la membrane, la spectroscopie Raman pour étudier l'effet du processus de synthèse sur le squelette carboné. La membrane est stable et ne se dissout pas en solution aqueuse. Elle peut être facilement retirée de l'eau. Étant donné que, le graphène est présent sous une forme oxydée en solution aqueuse, ceci permet une certaine maniabilité quant à la taille, la forme et l'épaisseur des membranes dépendamment de l'application désirée. La membrane composite (RGO) a ensuite été utilisée pour décontaminer les eaux de différents perturbateurs endocriniens ayant des structures similaires, tels que le Bisphenol A (BPA), la progestérone et le Norethisterone. Les observations sont que la membrane est capable d'absorber ces grosses molécules avec un pourcentage de retrait de 68%, 49% et 80% respectivement dans un court laps de temps. Ces molécules suivent deux différents procédés d'adsorption, notamment le modèle de Langmuir et le modèle Freundlich.

3.2 Abstract

A porous and magnetic foam based on reduced graphene oxide (RGO) was fabricated using a simple synthesis route. The foam consists of RGO, polyethylenimine and iron nanoparticle composite. The resulting composite was characterized using conventional surface characterization tools, such as Scanning Electron Microscope (Newbold *et al.*), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The foam is stable and does not dissolve in an aqueous solution and can simply be removed from the water using external magnet. For the present work, the RGO composite foam was used to decontaminate the waters of different endocrine disruptors with similar structures such as Bisphenol A (BPA), progesterone and Norethisterone. The observations showed that the RGO based foam is capable of absorbing these big molecules with removal percentage of 68%, 49% and 80%, BPA, progesterone and Norethisterone, respectively within a short period of contact time. These molecules follow two different adsorption processes such as the Langmuir model for BPA and the Freundlich model for progesterone and Norethisterone.

Keywords: Reduced Graphene Oxide, membrane, endocrine disruptors, adsorption, Langmuir, Freundlich

3.3 Introduction

3.3.1 Endocrine disruptors

The endocrine disruptors are substances affecting the primary communication network of the body, which is responsible for controlling multiple body functions. This network is named the endocrine system and it includes different organs such as ovaries, testes, adrenal, pituitary, thyroid, and pancreas. These chemicals harm human and wildlife by causing tumors, birth defects, and disorders in the development of the fetus. They also can mimic or interfere with the function of hormones in the body due to their structure and activity. They affect the sexual development of humans or wildlife. The best example is the feminization of males or masculinization effects on females.(Couse *et al.*, 2001; Newbold *et al.*, 2000; Newbold *et al.*, 2006) One of the major endocrine disruptors is called Bisphenol A (BPA). It possesses a hormone like behavior, and is contained in epoxy resins that are used to line water pipes. Also natural hormones such as progesterone β -Oestradiol when in excess can disrupt the endocrine system and thus cause a disorder causing hormonal diseases.

3.3.2 Adsorption techniques of BPA and endocrine disruptors

Various techniques have been developed throughout the years to adsorb and remove BPA from water. Yuan and Al used composite electrodes such as Pd/Ti and RuO₂/Ti to degrade BPA in a soil matrix. (Pereira *et al.*, 2012; Yuan *et al.*, 2013) For the adsorption of BPA, multiple methods have been employed especially, the used of activated carbon treated with different modification treatments, carbon nanotubes which were found to be effective in reducing the endocrine effect. Graphene has also been used for this purpose and the adsorption capacity reported being 182 mg/g.(Bautista-Toledo *et al.*, 2005; Wang, W. *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2012)

3.3.3 Graphene based foam properties and applications

Graphene is one of the most studied carbon nano-materials discovered in 2004 by Novoselov and Geim (Geim et Novoselov, 2007) it possess multiple properties such as a 2 dimensional honeycomb lattice, it exhibit a high surface area of $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, outstanding mechanical properties with a high Young's modulus (1TPa), a high thermal conductivity (5000 W mK^{-1}) and an electron mobility higher than most of the semi-conductor material ($2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). (Stoller *et al.*, 2008); (Balandin *et al.*, 2008) (Lee, C. *et al.*, 2008).

One of the methods to produce high quantity of graphene is the chemical exfoliation of graphite. Starting from graphite, which was oxidized to be graphite oxide and then graphene oxide. Multiple synthesis has been developed since the 19th century starting with Brodie who was able to oxidized graphite (Brodie, 1859), then Staudenmaier improved the synthesis by reducing the oxidation step, by making the reaction in the same medium (Staudenmaier, 1898). The last big improvement for graphene oxide synthesis was developed by Hummers who used potassium permanganate which is a strong oxidizing agent and sulfuric acid instead of fume nitric acid.(Hummers et Offeman, 1958). Others have made modification to this synthesis but the mechanism is the same (Marcano *et al.*, 2010).

Many applications have been developed based on graphene material, such as the preparation of nanocomposites with polymers *e.g.*, Polyvinyl alcohol (PVA), poly(methyl methacrylate) (PMMA), polyethylene amine (PEI) are used as fillers, (Liang *et al.*, 2009; RamanathanT *et al.*, 2008; Sui *et al.*, 2013). These composite materials were synthesised in order to enhance mechanical, electrical or structural properties, of the polymers. Graphene oxide can be used for the preparation of thin conductive films by using various deposition techniques, (Becerril *et al.*, 2008; Eda *et al.*, 2008; Wang, X. *et al.*, 2008; Watcharotone *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2009) for the fabrication of electrochemical sensors and biosensors (Roy *et al.*, 2011; Zhou *et al.*,

2009), and for the preparation of 3D graphene oxide assembly for dyes and gas adsorption, (Bi *et al.*, 2012; Chabot *et al.*, 2014)

In this paper the fabrication of a reduced graphene oxide 3D material is presented. The material was used to adsorb endocrine disruptors such as BPA, progesterone and Norethisterone and a comparison of the adsorption behavior between the former molecules is presented. Graphene oxide was synthesised using the modified Hummers method. The composite material was fabricated following Suie and Al, using Polyethylenimine as a polymer binder and iron nanoparticles to imply magnetic properties and for recycling purposes. After synthesis, the material was characterized by scanning electron microscopy (Newbold *et al.*), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The evaluation of the adsorption ability of RGO composited foam toward endocrine disruptors compounds was carried out using UV-Vis spectroscopy. The foam is structurally stable and possesses a magnetic behaviour. It is capable of adsorbing big molecules through π - π stacking or hydrogen bonding. This is the first attempt to adsorb high molecular weight molecules with a graphene based membrane in aqueous medium, showing that these types of materials are good candidates for these types of application.

3.4 Experimental section

3.4.1 Chemicals

Natural flakes of graphite with an average particle diameter of 300 μm (99 wt % purity), Sulfuric acid (98 wt %), hydrogen peroxide (30 wt %), phosphoric acid, Potassium permanganate, hydrochloric acid (37 wt %), ethanol (100 wt %), ethyl ether, PEI (Linear, $M_w \approx 50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), Bisphenol, Progesterone β -Oestradiol and Northisterone were purchased from Sigma Aldrich . All chemicals were used without further purification. Ultrapure water ($18\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$) was used in all experiments.

3.4.2 Graphene oxide synthesis

Graphene oxide was prepared using natural graphite powder through a modified Hummers method. In a typical experiment, graphite (3 g, 500 mesh), 360 mL of H_2SO_4 and 40 mL of H_3PO_4 were put into a 1 L flask. The mixture was stirred for 30 min at 55 °C. After this step, 18 g of KMnO_4 was added in small portions to prevent the rapid temperature rise. The mixture was stirred continuously for 4.30 hours and the temperature was kept at 55°C. Several ultrasonication periods of 30 minutes were applied during the stirring time, to exfoliate graphite oxide into graphene oxide (GO) sheets. The suspension was further treated in order to convert the residual permanganate and MnO_2 into soluble MnSO_4 by adding it to a mixture of H_2O_2 (10 mL, 30%) and water (600 mL) at 0 °C and stirred. The resulting suspension had a bright yellow color. This suspension is further cleaned with water, and a mixture of water and HCl 37% and ethanol 100%. The mixture is then washed with ethyl ether and filtrated on a Teflon filter. The obtained GO is dried in an oven at 30 °C under vacuum. Then the GO was resuspended in water at a concentration of 1.76 mg/mL and the as-obtained yellow-brown aqueous suspension of GO was stored at room temperature for further used. (Marcano *et al.*, 2010)

3.4.3 3D Porous GO-PEI-FeNPs Materials

The 3D Porous GO-PEI-FeNPs was prepared following Han and Al, a 5 ml of GO hydrogel were functionalized with 200 mg of PEI. After the solution was mixed by firmly shaking, aggregates are formed. Then 120 mg of metallic iron were added to the mixture and sonicated in the ultrasound bath for 3 hours. Then the solution is placed in an oil bath overnight at 90 °C. The obtained gel is centrifuged at 4000 rpm for 10 min. The 3D composite material is freezed at -80 °C for 4 hours and followed by freezed-drying instrument under vacuum for 24 hours. After this treatment the iron nanoparticles are stabilized onto the porous GO sheets. The obtained foam is found to be structurally stable.(Sui *et al.*, 2013)

3.4.4 Adsorption of BPA, Progesterone and Norethisterone

3.4.4.1 Concentration as a function of the time

A 100 ml of 15 ppm of BPA and 15 ppm of progesterone were prepared and placed in a 250 ml beaker. The foams were then immersed in the solution for 5 h, the solution was sampled at different immersing time and the absorption ability was followed by a UV-Vis spectrometer. The percentage of BPA, Progesterone and Norethisterone removal (% removal) by the graphene based membrane was calculated using equation 3.1:

$$\text{Removal \%} = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Where C_i and C_e (mg.L^{-1}) represent the initial and equilibrium concentrations of BPA, progesterone and Norethisterone aqueous solutions.

3.4.4.2 Removal percentage as a function of initial concentration

A 100 mL of 2, 4, 6, 8, 10, 12 and 15 ppm of BPA and Progesterone were prepared and placed in 250 ml beaker. The foams were immersed in the different solutions for 5 min at room temperature and neutral pH, after, 2 ml solution were sampled and measured by a UV-Vis spectrometer. To establish the adsorption process followed by the different molecules, two adsorption models were investigated.

3.5 Instrumental Characterization

The material was characterized using SEM (Scanning Electron Microscopy, JEOL JSM7600F), XPS (PHI 5600-ci, Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA), Raman spectroscopy (invia), Infra-Red (Nicolet 6700 FTIR), DRX (D-5000) the adsorption samples were measured by a LAMBDA 750 UV/Vis/NIR Spectrophotometer.

3.6 Results and Discussion

3.6.1 Membrane characterization

Figure 3.1 shows a digital image of the rGO-based foam and the SEM images at different magnification. As can be seen, the synthesis rGO-based material shows a macro-porous structure accompanied by the presence of iron nanoparticles (Figure 3.1b and 3.1c). The Raman spectroscopy analysis (Figure 3.2) was conducted in order to evaluate the graphitic nature of the composite.

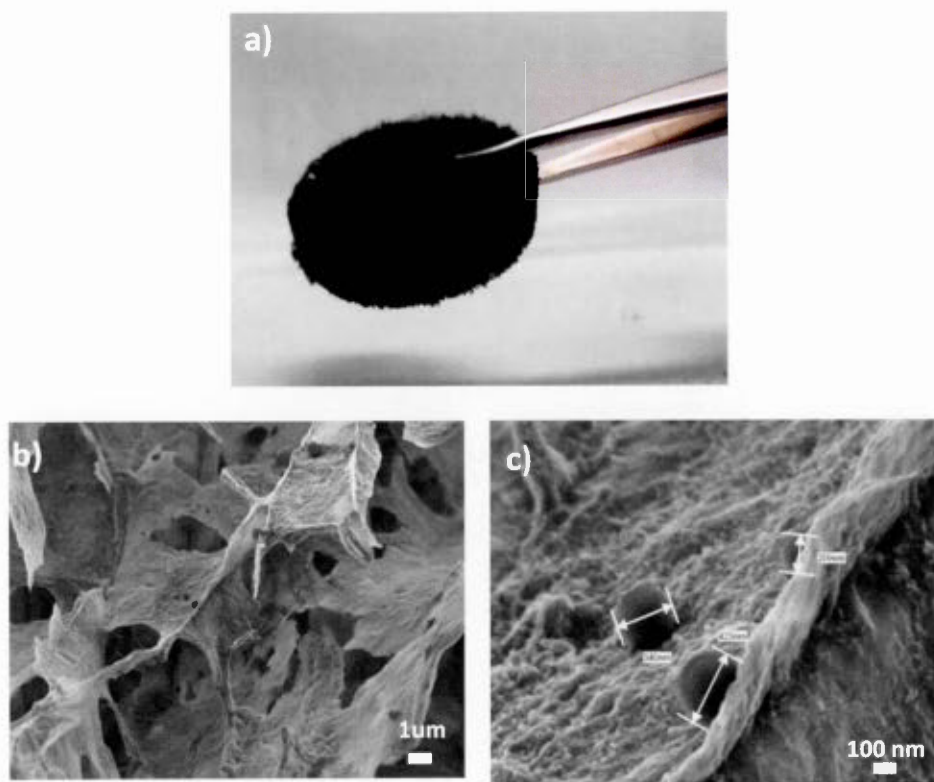


Figure 3.1 a) Optical image of the composite foam b) and c) SEM images at different magnification

Figure 3.2 shows the raman spectra of three different types of foams, GO, GO-PEI and GO-PEI-NPFe. All three spectra exhibit the D and G peaks at 1347.91 cm^{-1} and 1594.36 cm^{-1} respectively, this indicates that the method used to prepare the foam is non-destructive and the same carbon nature is kept throughout the process even after incorporation of PEI and iron nanoparticles. The D Peak corresponds to the vibrations of sp^2 carbon and indicates the breaking of the D6h symmetry from the graphitic network. This peak requires the presence of defect to be activated, while the G peak represents the E_{2g} phonon at the Brillouin zone center. Knowing that the I(D) / I(G) ratio is proportional to the number of structural defects, this ratio was evaluated at 0.81, 0.97 and 0.98 for the spectra a) GO, b) GO-PEI and c) GO-PEI-Fe in Figure 3.2. The increase in this value as compounds are inserted into the foam matrix progressively involves a reduction of the graphene oxide material. The reduction process was confirmed by a systematic study base FT-IR analysis of GO, PEI and GO-PEI (see Figure A1). The FT-IR data show a significant decrease in the intensity of the peak corresponding to the carboxyl and the hydroxyl functional groups at 1735 cm^{-1} and 3354 cm^{-1} indicating that a C-N bond is formed between the polymer and the GO.

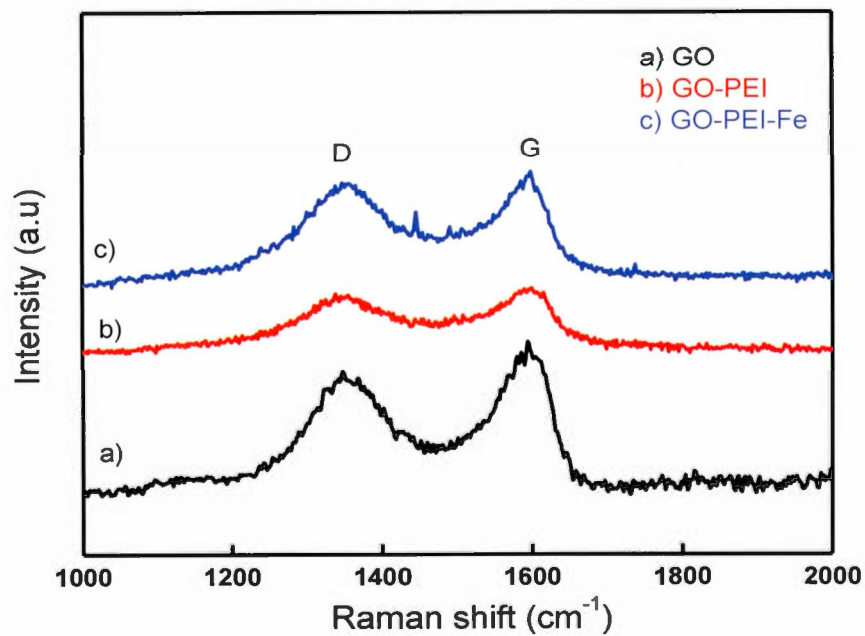


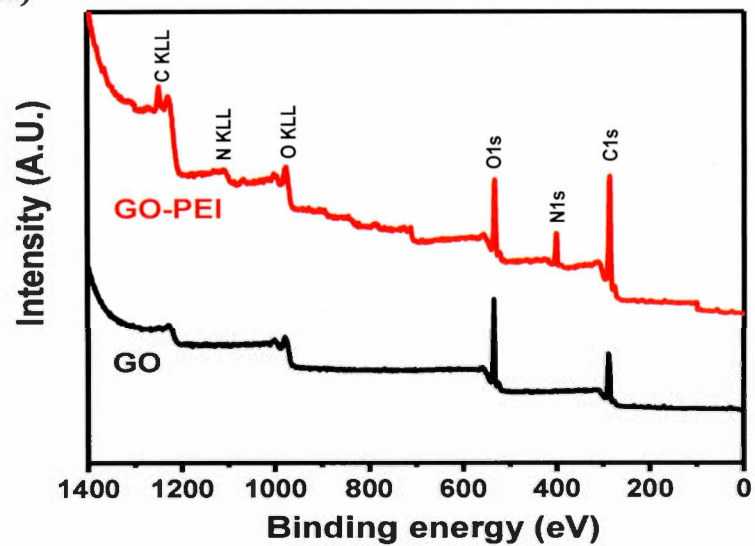
Figure 3.2 Raman spectra of a)GO, b)GO-PEI and c)GO-PEI-FeNPs

The chemical structures of GO and the as-prepared GO-PEI foam composite were further studied using XPS, which is a sensitive and powerful tool for monitoring the structural changes of carbon-based materials. Figure 3.3 A) shows the survey XPS spectra of GO and the GO-PEI foam composite. When comparing with the XPS spectrum of GO, the appearance of the N1s peak centered at ~ 398 eV in the GO-PEI foam composite spectrum is obvious.

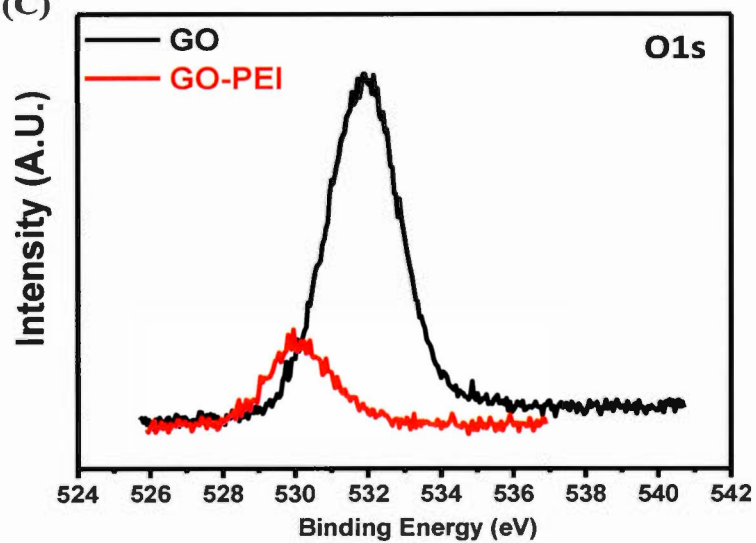
The high resolution C1s XPS spectrum of GO and GO-PEI foam composite were investigated as shown in Fig. 3.3 B). For the GO sample, C1s peak centered at 284.6 eV that could be attributed to the graphitic sp^2 carbon atoms. The binding energies located at 286.3 eV, 287.8 eV and 288.9 eV are due to carbon atoms connecting to oxygenate groups such as C-O, C=O and O-C=O, respectively. As shown in the GO-PEI foam composite, a C-N bonding at 288.8 eV appears.

In contrast to pure GO, the intensities of the sp^2 C=C and the bonds associated with oxidized carbon (C=O) are obviously decreased indicating that GO has been reduced to form a graphene based composite. Thus, it can be inferred that GO has been reduced during the in situ bonding process of the GO-PEI composite. Moreover this phenomenon is supported by the high resolution O1s spectrum where the intensity of C-O bond in GO-PEI is reduced (Figure 3.3C).

(A)



(C)



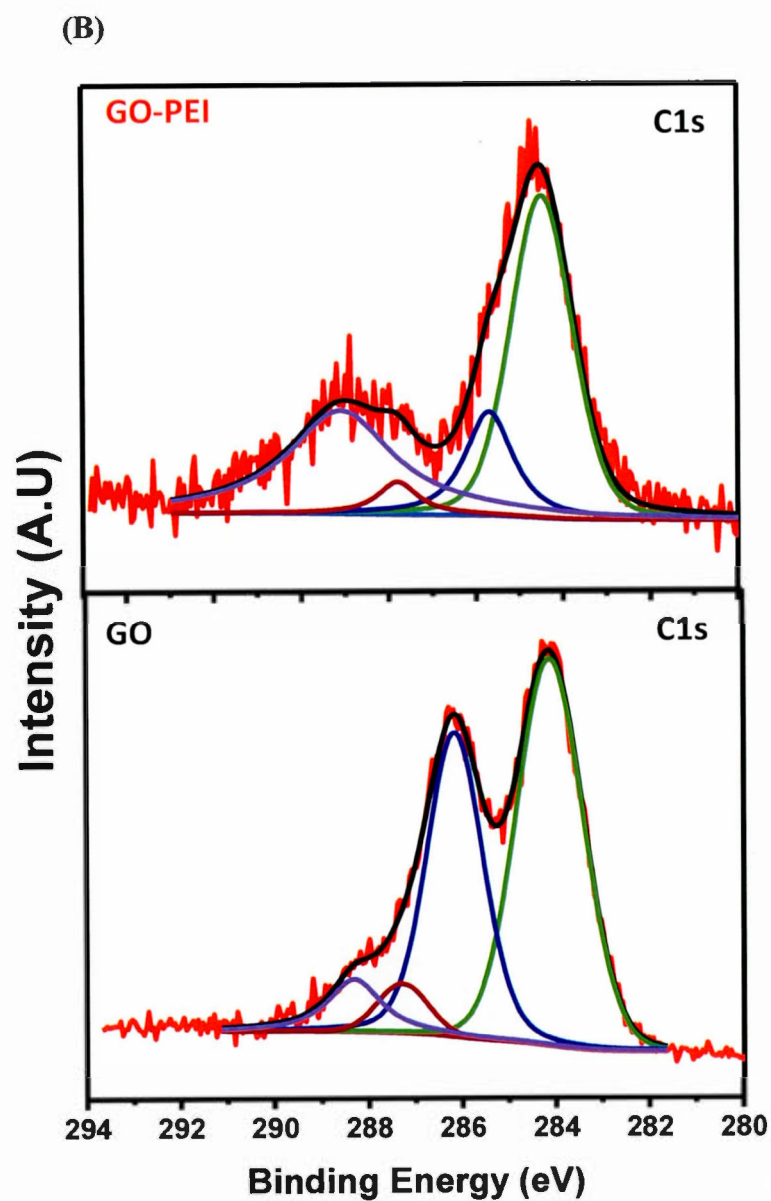
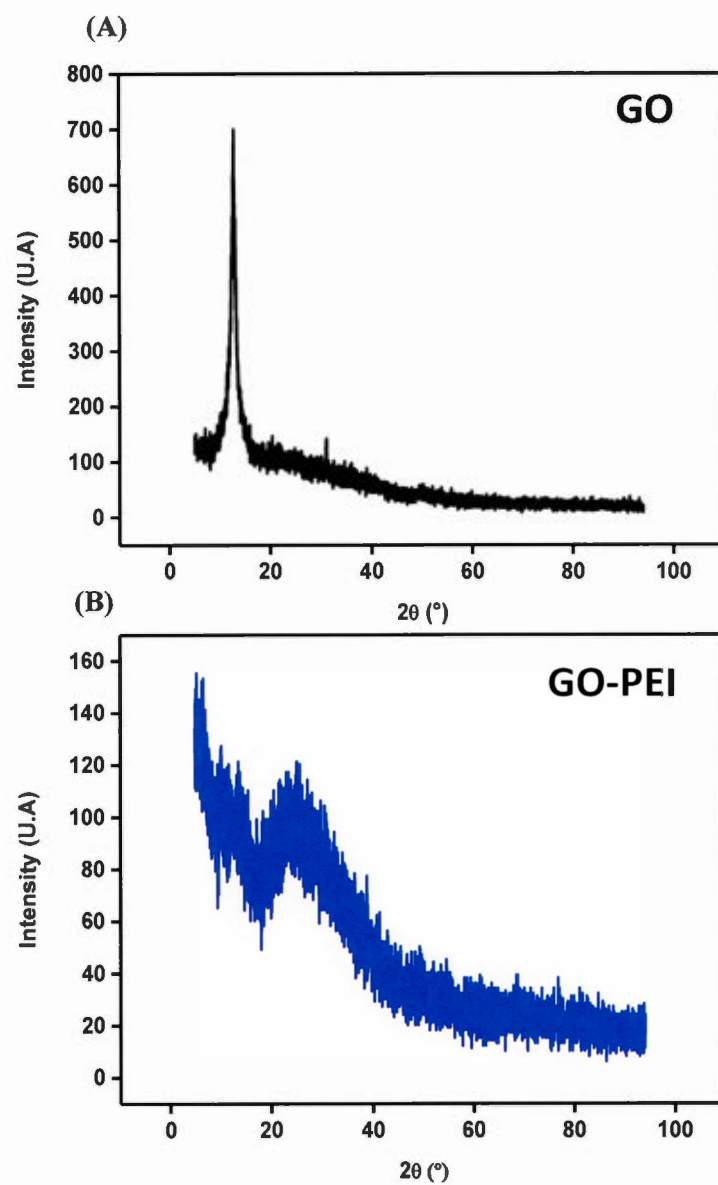


Figure 3.3 XPS of (A) survey spectrum of the GO faom and GO-PEI foam (B) the high resolution spectrum of C1s and (C) O1s before and after functionalization with PEI

The Figure 3.4 presents the XRD spectrum of A) GO, B) Metallic iron, C) GO-PEI and D) GO-PEI-FeNPs. This analysis was conducted in order to visualize the structural change upon the reduction of GO which occurred after the functionalization of the GO material with the polymer. In pure GO the crystalline peak of graphene oxide appears at $12,84^{\circ}$ with a d-spacing (002) value of 8\AA . When the polymer is added, the peak is shifted to $23,12^{\circ}$ with d-spacing (002) value of $8,43\text{\AA}$. This shows the behavior of a 3D assembly reduced graphene oxide, as it was stipulated by other published work (Cui *et al.*, 2011; Wu, T. *et al.*, 2013; Zhenfeng Zhao et Chang'an Zhang, 2014). Following a systematic comparison between the spectrum b) and the spectrum d), it is possible to say that the iron present at 5.058° in the foam is mostly of metallic type. This shows that the graphene oxide act as a protective agent for iron-nanoparticles against oxidation.



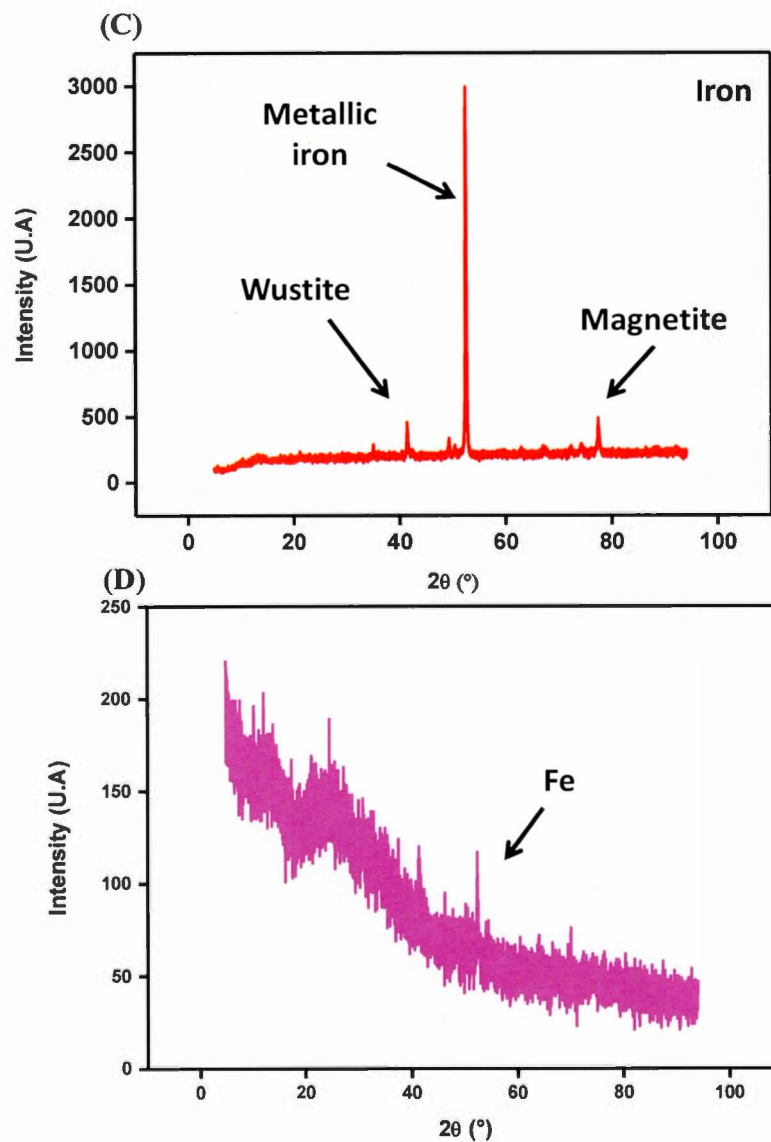


Figure 3.4 XRD of A) GO, B) Metallic iron, C) GO-PEI and D) GO-PEI-FeNPs

3.6.2 Effect of the adsorption Time

The effect of adsorption time of BPA, Progesterone and Norethisterone was investigated. Figure 3.5 shows the percentage of molecules removal vs time. A fast increase in the adsorption is observed followed by an equilibrium concentration that is trying to settle after 5 hours. For the BPA (figure 3.5A), the maximum removal percentage was evaluated at 68% after 60 min of the contact of the membrane and the contaminated water. As for Progesterone (Fig 3.5 B) the maximum removal is assessed at 49% after 5 Hours. Finally Northisterone shows the highest removal with 80% of the product adsorbed after just 30 minutes. These two different adsorption behaviours could be related to the used of molecules with a particular structures. BPA possess Csp^2 bonding, hydroxyl groups and Norethisterone possess ketone and alkyne groups. These can interact strongly with the graphene based lattice of the foam by π - π stacking and H-bondings. As of Progesterone since it only possess 2 ketone groups, the interactions with the foam could be weaker compared to BPA and Norethisterone, which explain its lower absorption by the membrane.

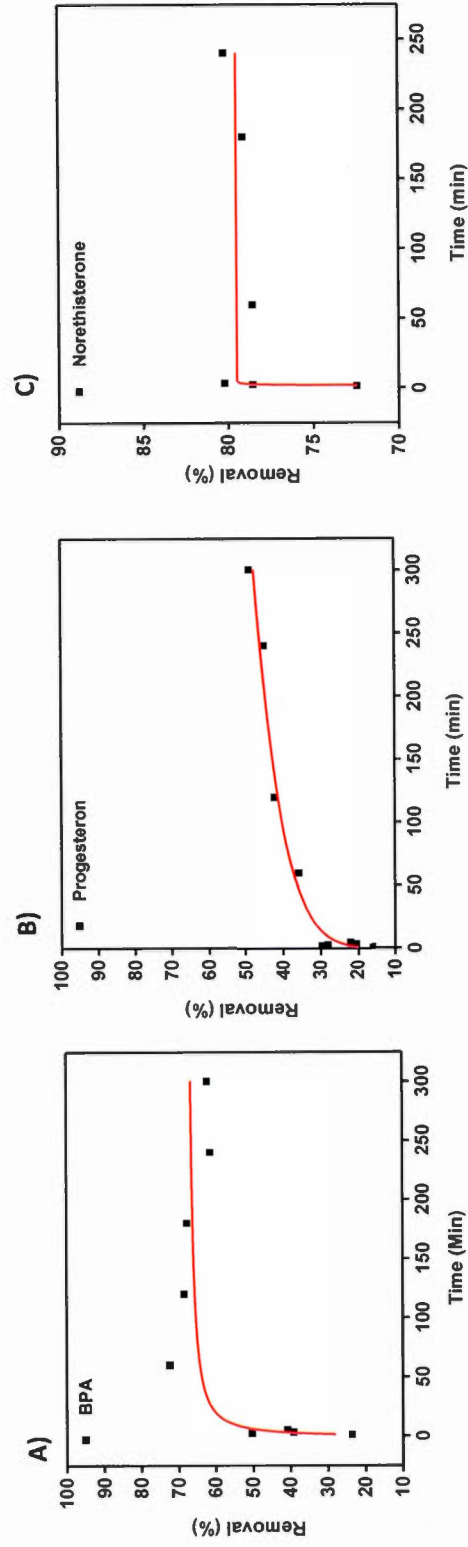


Figure 3.5 Effect of time on the removal percentage of Bis-Phenol A (BPA), Progesterone and Norethisteron.

3.6.3 Adsorption process fitting

Figure 3.6 shows the adsorption capacity against the equilibrium concentration for BPA, progesterone and Noresthisterone at room temperature (25 °C) and under 60 rpm shaking rate. To establish the adsorption process followed by the different molecules, two adsorption models were investigated. The Langmuire and Freundlich models.

These models are described by equation 3.2 and 3.3 and their linear equation are shown in equation 3.4 and 3.5:

Langmuir model

$$q_e = \frac{q_{max} \times C_e \times b}{1 + b \times C_e} \quad (3.2)$$

Freundlich model

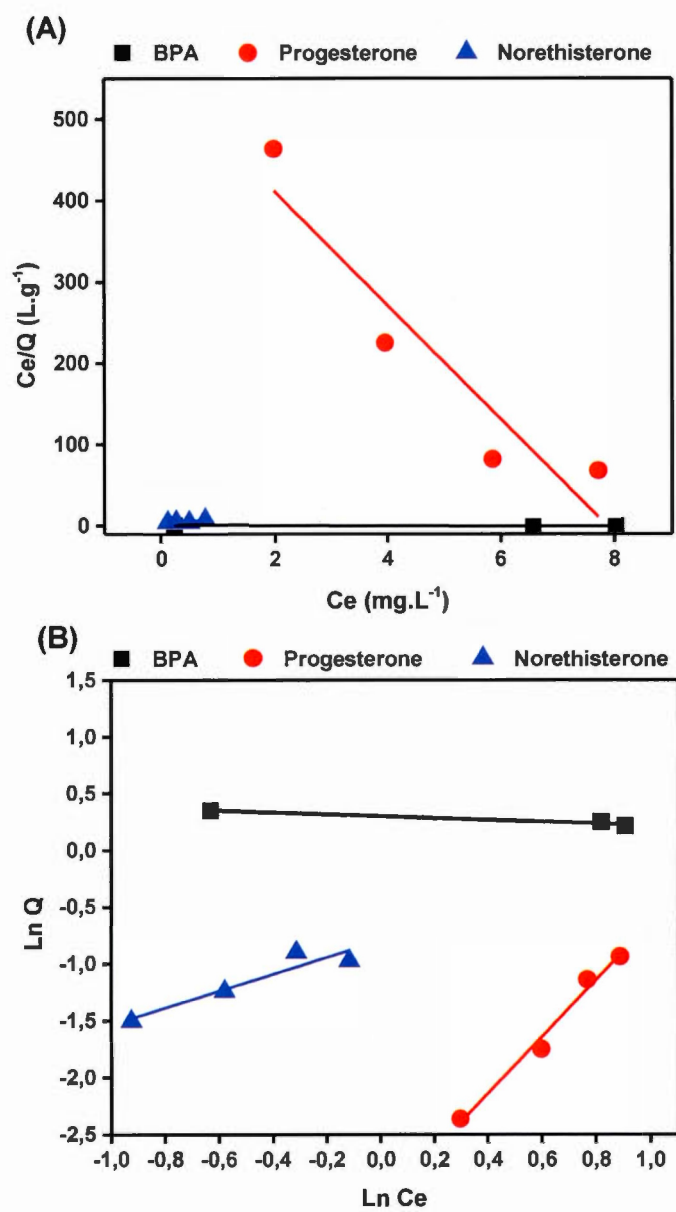
$$q_e = K \times C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

Where q_e is the adsorption capacity at equilibrium, K and n are Freundlich Constants and correspond to the adsorption capacity and the adsorption intensity, respectively. q_{max} (mg g⁻¹) and b (L mg⁻¹) are the Langmuir constants, and indicates the saturated adsorption capacity and is a constant related to adsorption free energy. (Ahalya *et al.*, 2005; Freundlich, 1906)

The equations can be linearized and the different constants q_{\max} , b , K , n are found by linear regression:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3.4)$$

$$\ln q_e = \ln K \times -\frac{1}{n} \times \ln C_e \quad (3.5)$$



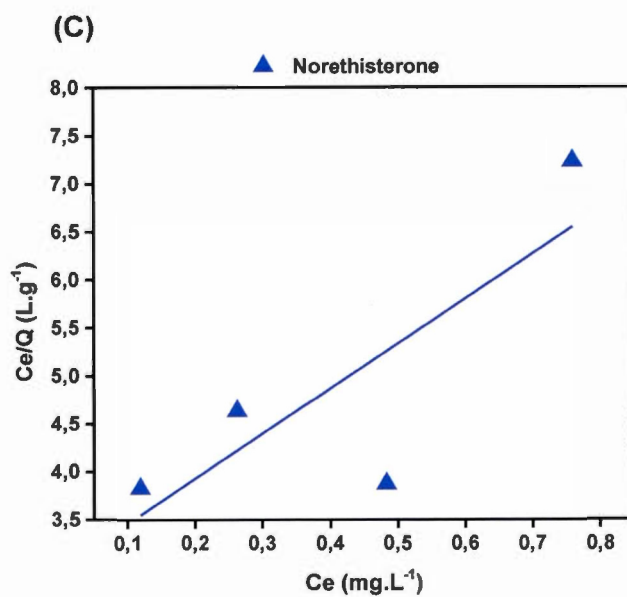


Figure 3.6 Linear plot of A) the Langmuir, B) the Freundlich adsorption model for BPA, Progesterone and Norethisterone. C): zoom of the Langmuir fitting for Norethisterone

Table 3.1 summarize the different adsorption constants for the linear plotting of the two models. By observing the different parameters in table 3.1. Two parameters confirm that BPA follows the Langmuir model. First the coefficient correlation R^2 are higher for the Langmuir model. Second, the value of the constant n of the Freundlich model gives information on the adsorption capability. In the case where $n = 1$, the adsorption is linear; but if $n < 1$, then the adsorption is governed by a chemical process, and finally if $n > 1$, then adsorption is govern by a physical process. (Desta, 2013). In the case of BPA, n being inferior to 0 shows that the Freundlich model cannot be applied for the adsorption of BPA by the 3D graphene membrane. This statement is in accordance with the literature.(Xu *et al.*, 2012) Progesterone and Norethisterone which have a similar structure to BPA present a different adsorption process. They both have a higher linearity (R^2) regarding the Freundlich model and the value of n is higher than 1 indicating that the foam possess a favourable physiadSORPTION behaviour.

Tableau 3.1 Isotherm Parameters for the Adsorption of BPA, Progesterone and Norethisterone by the Graphene composite

	Langmuire			Freundlich		
	b	qmax	R^2	n	K	R^2
	(L.mg-1)	(mg.g-1)				
BPA	0,13	6,61	0,93437	-12,427	0,5	0,91518
Progesterone	-0,13	-0,01	0,82491	0,401	1396,4	0,97758
Norethisterone	1,56	0,21	0,49095	1,348	6,3	0,82853

3.7 Conclusion

In this paper, a magnetic graphene based foam was prepared. The composite material is stable and presents a micro-porous structure which helps the adsorption of large molecules with a significant removal percentage more than 80% for some contaminants. The membrane is easily removed from the water using a simple magnet and it can adsorb the molecules within a small amount of time indicating that the equilibrium is reached rather easily. The membrane presents a better affinity with BPA and norethisterone as compared to progesterone due to different interactions occurring between the Csp^2 of the graphene and the H bonding of the different remaining oxygenated groups present on the graphene surface. This is in accordance with what has been reported in the literature. Therefore, RGO based membrane is a promising adsorbent for water treatment, these materials can be used to adsorb molecules with high molecular weight. Additionally the composite is extremely versatile and is manageable in terms of size, shape and thickness and can be an excellent candidate in energy based applications such as lithium ion batteries or supercapacitors

3.8 Acknowledgement

This work was supported through funding from the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologies (FQRNT) and the Regroupement Stratégique en Microsystems du Québec (ReSMIQ). We acknowledge all the characterization centers including NanoQAM, Le Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM2) and Laboratoire de Caractérisation des Matériaux (LCM)

CHAPITRE IV

TUNABLE DECORATION OF CVD- GRAPHENE WITH RHODIUM NANOPARTICLES FOR ENHANCED ELECTROCHEMICAL DETECTION OF HYDROGEN PEROXIDE

Jeanne N'Diaye^{a,†}, Sujittra Poorahong^{b,†}, Ons Hmam^a, Ricardo Izquierdo^{b,*} and
Mohamed Siaj^{a,*}

^a Department of Chemistry and Biochemistry, Université du Québec à Montréal,
Montréal QC, H3C 3P8, Canada

^b Department of Computer Science, Université du Québec à Montréal, Montréal, QC,
H3C 3P8, Canada

*Corresponding author at: Email: siaj.mohamed@uqam.ca;
izquierdo.ricardo@uqam.ca

[†] These authors contributed equally to this work.

Journal of Catalysis, en préparation pour soumission (2016).

4.1 Résumé

Une approche simple pour le développement d'un composite graphène CVD décorée avec des nanoparticules de rhodium (RhNPs) est présentée. Il est mis en évidence qu'en changeant les paramètres d'électrodéposition il est possible de contrôler la morphologie, la distribution et la taille des RhNPs sur le support de graphène CVD. La distribution des RhNPs augmente systématiquement avec l'augmentation du temps d'électrodéposition. La formation de nanoparticules à la surface du graphène a été confirmée par microscopie électronique à balayage, spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), spectroscopie des photoelectrons par rayons X (XPS) et la spectroscopie Raman. L'activité électrocatalytique de l'électrode graphène-CVD/RhNPs a été mise en évidence à travers des mesures chronoampérométriques et Voltammetrique du peroxyde d'hydrogène. Cette électrode graphène-CVD décoré de RhNPs permet un transport de masse et une activité catalytique élevée fournissant ainsi une haute sensibilité et une faible limite de détection. Sur la base de l'amélioration de son comportement électrochimique, le composite graphène-CVD-RhNPs peut offrir une plate-forme de détection prometteuse pour la prochaine génération de capteurs flexibles ou de biocapteurs pour la détection du peroxyde d'hydrogène.

4.2 Abstract

A simple approach to the development of a CVD graphene decorated with rhodium nanoparticles (RhNPs) is presented. The ability to control the morphology, distribution and size of the RhNPs on the CVD graphene support upon changing the electrodeposition conditions is demonstrated. The distribution of the Rh nanoparticles systematically increased with the increase of the electrodeposition time. The successful formation of the Rh decorated graphene was confirmed by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and Raman spectroscopy. The greatly enhanced electrocatalytic activity of the RhNPs-CVD graphene surfaces has been illustrated in connection to voltammetric and chronoamperometric measurements of hydrogen peroxide. Such CVD graphene decorated with RhNPs allows for high mass transport access and catalytic activity which provide high sensitivity and low detection limit. Based on its electrochemical enhancement, the RhNPs-graphene assembly may offer a promising sensing platform for next-generation flexible sensors or biosensors for hydrogen peroxide detection.

Keywords: CVD graphene; Rhodium nanoparticles; Electrodeposition; Hydrogen peroxide; Electrochemical detection

4.3 Introduction

Graphene, a single atomic layer thick two-dimensional carbon nanomaterial has been the focus of massive research interests in the last few years. Not only graphene but also graphene-based hybrid nanomaterials have attracted much attention since the isolation of free-standing graphene became a reality (Park *et al.*, 2015). The unique and superior properties of graphene, such as high-carrier mobility, high electrical and thermal conductivity as well as stability (Soldano *et al.*, 2010) make it an excellent candidate for the fabrication of novel hybrid nanomaterials. The hybrid nanomaterials can offer synergetic enhancement of material properties that may not be possible from each individual component. Various types of hybrid nanomaterials, especially those with nanoparticles, have been developed for a broad range of applications including catalysis, sensor devices, fuel cells, solar cells, and therapeutics. One area of particular interest where graphene hybrid nanomaterials has impacted significantly is electrochemistry (Brownson *et al.*, 2011).

Most graphene-based hybrid nanomaterials used chemically exfoliated graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) (Lai *et al.*, 2010; Seger et Kamat, 2009; Wu, S. *et al.*, 2013). The advantage of GO is the possibility of obtaining single-layer materials in large quantities. However, because GO is made by treating graphite with strong oxidation reagents, a subsequent reduction step is needed to regain the properties of graphene. Even after extensive reduction, oxygen species still remain attached to the graphene surface. In addition, the harsh oxidation process could cleave the hexagonal framework causing permanent structural damage that cannot be restored (Park *et al.*, 2015). Therefore, electrodes made from GO and rGO may have low conductivity owing to surface defects and a high degree of folding and aggregation. Hence, chemical vapor deposition (CVD) represents one of the most promising fabrication processes because it allows for the growth of large layers of high quality graphene with controlled thickness.

For electrochemical detection purposes, not only a high sensitivity is required but also a very low operating potential to minimize the interference of oxidizable components. The choice of the catalytic material is of great importance. Platinum (Pt) and palladium (Pd) are quite commonly used in glucose biosensors based on hydrogen peroxide detection (Zhai *et al.*, 2013). The sensitivity can be improved but the operation potential cannot be reduced (Song *et al.*, 2015). As a consequence, the detection can suffer from interferences caused by ascorbic, dopamine and uric acid that can be electro-oxidized at a similar potential. Reports have shown that rhodium present high catalytic properties for hydrogen peroxide detection. Therefore the detection can be performed at low potential, without the occurrence of unwanted reactions (Song *et al.*, 2015; Wang, J. *et al.*, 1997). Moreover the other advantage of using Rh modified electrodes is that both oxidation and reduction can be performed (Miscoria *et al.*, 2002). Decoration of metal nanoparticles on graphene has been widely conducted by conventional electrochemical or electroless deposition (Sattayasamitsathit *et al.*, 2013). Indeed, the size and amount of nanoparticles can be engineered in a controllable fashion to greatly enhance their catalytic performance in terms of both activity and selectivity. One parameter which plays a critical role is the electrodeposition time due to the improvement of the charge transport and stability of the active materials.

In this paper the fabrication of RhNPs decorated CVD-graphene hybrid material is presented. This hybrid material was used as a detection probe for the electrochemical detection of H_2O_2 . High-quality graphene was synthesized by chemical vapor deposition (CVD) method and the nanocomposite was fabricated through the electrodeposition of RhNPs on top of the CVD-graphene. After the electrochemical decoration of RhNPs, the as-synthesized nanocomposite was characterized by scanning electron microscopy (Newbold *et al.*), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Electrochemical studies were used to evaluate the electrocatalytic performance for the detection of H_2O_2 . The response of these electrodes toward H_2O_2 is sensitive and repeatable, even when a low detection potential (+0.3 V) was applied. This is attributed to the high surface area of the Rh nanostructures and the high carrier mobility of the underlying graphene. To the best of our knowledge, this is the first time such sensor; RhNPs decorated CVD graphene is presented.

4.4 Experimental Method

4.4.1 Growth and Transfer of a Monolayer CVD Graphene onto PET Sheets

A single layer graphene was synthesized by chemical vapor deposition the way we reported previously (Eissa *et al.*, 2015). 2 cm × 2 cm copper foil sheets were introduced into a 1 inch diameter quartz tube and were heated under H₂ flow at 2 Torr pressure until the temperature reaches 1,000 °C. Then, a 0.05 sccm flow of methane (CH₄) was introduced into the system keeping the total tube pressure at 2 Torr. Graphene growth was then carried out for 90 min. After the 90 min growth, CH₄ flow was cut off and the system was allowed to cool down to room temperature while maintaining H₂ pressure at 2 Torr. The copper foil with graphene grown on top was then removed from the CVD reactor.

The CVD grown graphene was then transferred onto PET sheets following the process shown in Figure 1A. Polymethyl methacrylate (PMMA) was first spin coated onto the surface of the graphene coated Cu and baked at 120 °C for 1 min. The sample was then immersed in 0.1 M ammonium persulfate solution at room temperature in order to etch the Cu foil. The graphene film was transferred to a clean DI water solution and rinsed three times for 10 min to ensure complete washing. A cleaned PET sheet with gold connection was used to pull out the graphene film from the DI bath. This PET sheet with a 50 nm thick gold contact was pre-prepared by thermal evaporation and photolithography. After the transfer, the PMMA was dissolved in a warm acetone bath to produce a pristine graphene layer on top of the PET sheet. The PET substrate with transferred graphene film was then gently heated at 150 °C in a controlled atmosphere for 30 min to eliminate residual water and facilitate adhesion. The uniform transferred graphene film on PET with gold contact sheet is shown in Figure 1B. Finally, SU8-2002 photoresist was used to expose a defined graphene working area of 3 mm². Figure 1C shows the microscope image of CVD graphene area with gold contact before the electrodeposition of Rh. Inside the 3

mm² circle is the active area where graphene is uncovered with the photoresist. A nonconductive PET sheet was used as a substrate to avoid the possible influence of the underlying metal substrate on the electrochemical behavior of graphene.

The graphene sensors before and after the RhNPs decoration were characterized using Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (Newbold *et al.*) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS)

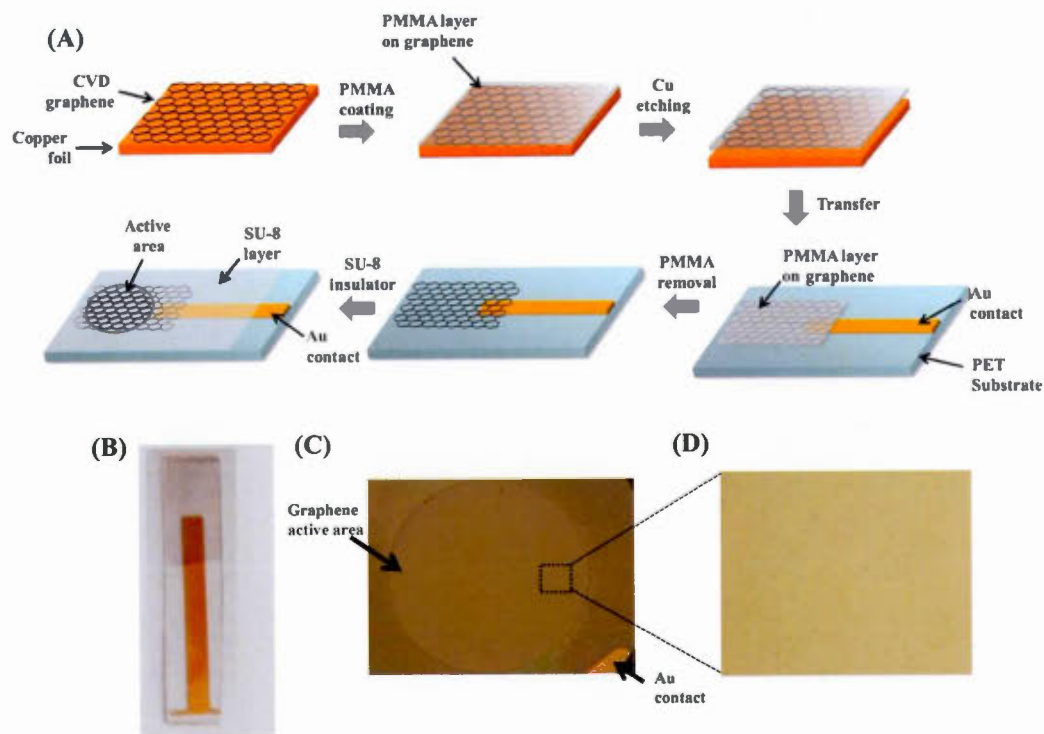


Figure 4.1 (A) Schematic of the procedures for preparation of RhNPs-CVD graphene working electrodes for electrochemical measurements (B) Digital image transferred CVD-graphene on PET substrate (C) Optical microscopic image of RhNPs-CVD graphene working electrodes (D) Optical microscopic image of CVD graphene on PET.

4.4.2 Electrochemical Deposition and characterizations

Electrochemical deposition and characterizations, cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry, were carried out using SP-300 potentiostat (Bio-Logic Science Instrument, France) connected to a personal computer and driven by EC-Lab express software. Electrochemical experiments were performed at room temperature by using a three electrodes system. A stainless steel electrode served as the auxiliary electrode, while the Ag/AgCl (3 M KCl) electrode served as the reference electrode. CVD graphene and Rh decorated CVD graphene were used as working electrodes.

The electrodeposition of Rh was carried out in a 500 ppm RhCl_3 solution with a pH of 5.0. Prior to the deposition, the graphene layer was electrochemically cleaned in 0.1 M phosphate buffer by 10 successive cycling between 0 and +0.7 V at a scan rate of 50 mV s^{-1} vs Ag/AgCl. The decoration of CVD graphene electrodes was then performed by electroreduction of the Rh(III) to be Rh(0) in hydrochloric acid electrolyte using coulometric method by applying a potential of -0.8 V vs Ag/AgCl reference electrode. In order to evaluate the effect of the Rh electroreduction time on CVD graphene, 60, 120, 180 and 240 seconds deposition times were investigated. For each sensor tested, a cyclic voltammetry treatment from 0 to +0.7 V at a scan rate of 100 mV s^{-1} for 10 cycles in a 0.1 M phosphate buffer solution pH 7.0 were initially conducted, in order to clean any contamination that could occur during the fabrication process.

4.4.3 Structural and chemical characterization

The graphene films were characterized with optical microscopy (Zeiss Axioskop), field emission SEM (JEOL JSM7600F) by an accelerating voltage of 5 kV and working distance of 5 mm, Raman spectroscopy (Renishaw inVia confocal Raman microscope, $\lambda = 514$ nm). The XPS (VG ESCALAB 220iXL) survey and high resolution core level spectra were collected by using an Al K α (1486.6 eV) X-ray source. An EDS mapping was recorded by scanning electron microscope (SEM, Hitachi, model S-3400N Type II) with accelerating voltage of 5 kV and working distance of 10 mm.

4.5 Results and Discussions

An optical microscope image for pristine graphene on PET is shown in Figure 4.1D. This image is characteristic of the complete graphene coverage over the substrate and the homogeneous color distribution suggests a homogeneous graphene film. Figure 4.2 shows the SEM images for electrodes with different rhodium deposition time. A uniform RhNPs on the surface of the CVD-graphene is observed after a simple electroreduction process.

The sizes of Rh particles on graphene are closely related to the deposition time (from 60 to 240 seconds). A longer deposition time makes the grain size of Rh larger on graphene compared to that on shorter deposition time. As seen in Figure 4.2A, at 60 seconds of deposition nuclei are formed. As the deposition time increases, a kinetic-controlled growth results in a much more prominent coalescence and grain growth events, so that bigger particles with an average size of 44 ± 14 nm (150 particles) can be observed (Figure 4. 2B). By increasing the deposition time (at 180 second) a highly rough surface covered by particles was obtained with high variation in size, ranging from 10 nm to 250 nm (Figure 4.2C). For 240 seconds of deposition time (Figure 4.2D) the grain size becomes much larger, some particles have grown

until they were contiguous and to the point where they started to form bonds between them. For this deposition time, the particles surface was smoother than for 180 second. This demonstrate that the size and morphology of nanoparticles can be electrochemically controlled, the catalytic activity can also be turned, hence allowing a better sensitivity for electrochemical detection (H. Hei, 2012; Xie *et al.*, 2015).

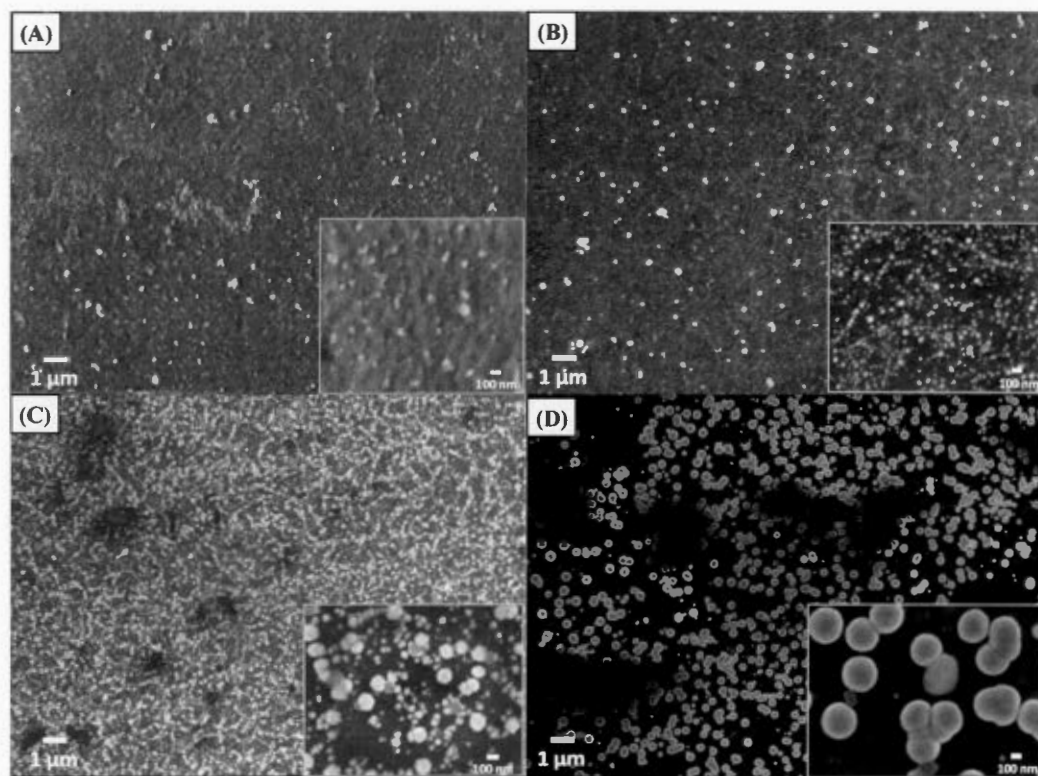


Figure 4.2 SEM of Rh-CVD graphene at various deposition time (A) 60 second (B) 120 second (C) 180 second and (D) 240 second in 500 ppm rhodium solution pH 5.0 at the deposition potential -0.8 V vs Ag/AgCl (3 M KCl)

In order to investigate the details of the nucleation and growth mechanism, the deposition current transient curve was used for interpretation. Figure B1 show the potentiostatic current transient for Rh electrodeposition on CVD graphene at the deposition potential of -0.8 V vs Ag/AgCl. The transient is typical for a metal deposition process involving nucleation and growth and resemble those obtained for Rh deposition on glassy carbon electrodes and pyrolytic graphite (Brylev *et al.*, 2005). For a very short time, a sharp decrease in the current is observed and in the succeeding part of the transient, the current increased with time and passed through a maximum value, I_{max} , at the time t_{max} . The non-dimensional $[(I/I_{max})^2 \text{ vs. } t/t_{max}]$ form of the current transient was compared with theoretical curves for 3D progressive and instantaneous nucleation as proposed by Sharifker and Hills (Scharifker et Hills, 1983). Figure B2 shows non-dimensional plots for electrodeposition from a 500 ppm $RhCl_3$ pH 5.0 on CVD graphene at potential -0.8 V vs Ag/AgCl [$I_{max} = 0.152 \text{ mA}$; $t_{max} = 0.06 \text{ s}$]. The electrochemical reduction process of Rh^{3+} undergoes a progressive nucleation process on the CVD-graphene. Comparing with the electrodeposition process of Rh on pyrolytic graphite, it was found that at a low deposition potential (around -200 mV), the Rh deposition occurs as a progressive nucleation process. Once the deposition potential increase, an instantaneous nucleation process is dominant (Brylev *et al.*, 2005). In our case, even with a high deposition potential (-800 mV), the progressive nucleation process is still dominant. This may be due to the larger number of 3D defects (e.g. pores and steps) of pyrolytic graphite which usually allow high density growth of nuclei at the same time.

The elemental distributions of the fabricated composite electrodes were investigated using EDS mapping. A SEM image was first taken in a specific scanned area showing the boundary between the active area, which comprises of RhNPs deposited on graphene surface and the inactive area which is coated with SU-8 insulator (Figure B3). Then the mapping of carbon and rhodium elements was performed over the same area. One can see that the carbon fully covered both active and inactive area. On the opposite, the distribution of the Rh was observed only on the active area where the electrodeposition occurred.

The elements mapping in the active area was further investigated as shown in Figure 4.3. A homogeneous color distribution of the carbon was observed, suggesting a uniform graphene film. This confirms the continuity of the CVD graphene layer transferred from a copper foil to the PET substrate. The EDS mapping also verifies the results shown in the SEM images regarding the distribution of rhodium nanoparticles. At 60 seconds deposition time, only few areas of graphene were covered with Rh. By increasing the deposition time up to 120 and 180 sec, a higher density of Rh was observed. Finally, at 240 sec, the aggregation of NPs takes place. The EDS intensity spectra in Figure B4 illustrate a relatively quantitative ratio of carbon, oxygen and rhodium in the selected area. As expected an increase of Rh loading was observed as a function of deposition time.

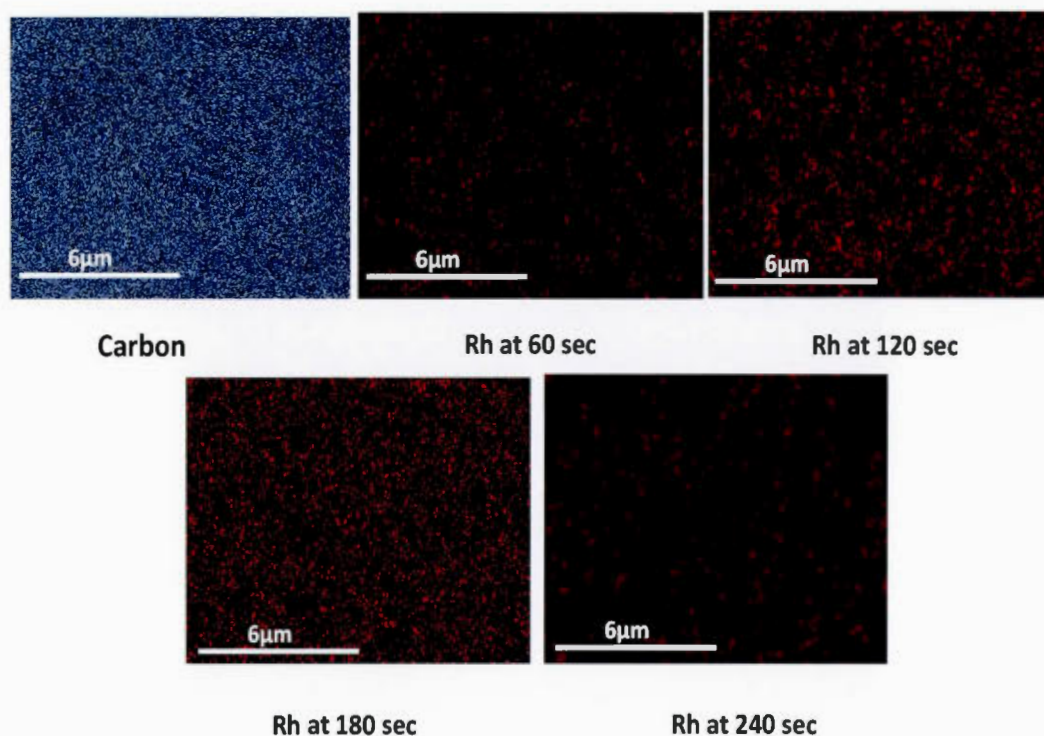


Figure 4.3 EDS mapping of carbon and Rh on graphene for various electroreduction time from 60 to 240 second.

Raman spectroscopy has been accepted as one of the most powerful and nondestructive technique for carbon based materials characterization, such as carbon nanotubes and graphene (Dresselhaus *et al.*, 2010). This technique has been used in this work to identify the changes in the graphene electronic structure induced by either a metal or molecular adsorption. Figure 4.4 shows the evolution of Raman spectra of the graphene electrode according to the Rh electrodeposition time. As we can see, the G and the 2D peak are respectively present at 1581 cm^{-1} and 2704 cm^{-1} (Basko *et al.*, 2009).

These two peaks are typical footprints of graphene. The G peak represents the planar configuration sp^2 bond carbon that constitutes graphene and the 2D peak represents the second order of the D band which is associated to the breathing mode of six-atom rings from sp^2 carbon. The information on the quality and the thickness of the graphene sample can be interpreted from the change in shape, position and relative intensity of the G and 2D peak. In our case, the CVD graphene present a sharp single 2D peak with a full width at half maximum (FWHM) of 22.5 cm^{-1} . The I_{2D}/I_G ratio of our as-synthesized graphene was calculated to be 1.01. The I_{2D}/I_G ratio gives a good relationship with the number of graphene layers, and values of: <1 , $1-2$ and >2 ascribe to single, double and multi-layer of graphene (Lee, J. *et al.*, 2011; Medina *et al.*, 2012). From the FWHM and I_{2D}/I_G values, it can be concluded that the as-synthesized graphene consist of mostly single layer with some parts which are double layer. In addition, the material present small structural defects as it can be deducted by the absence of the D peak around 1350 cm^{-1} (Basko *et al.*, 2009; Casiraghi *et al.*, 2007).

The doping effect of the RhNPs can be effectively examined by following the evolution of the 2D peak before and after rhodium deposition in the Raman spectra. As seen on Figure 4.4, the intensity of the 2D peak increases with the deposition time. This phenomenon occurred because the deposition of RhNPs introduces a chemical doping at the graphene layer, making a change in the electron transfer between the graphene layer and the Rh nanoparticles. Meanwhile, the D peak did not change in the spectra intensity, suggesting that the deposition does not induce defects inside the carbon lattice.

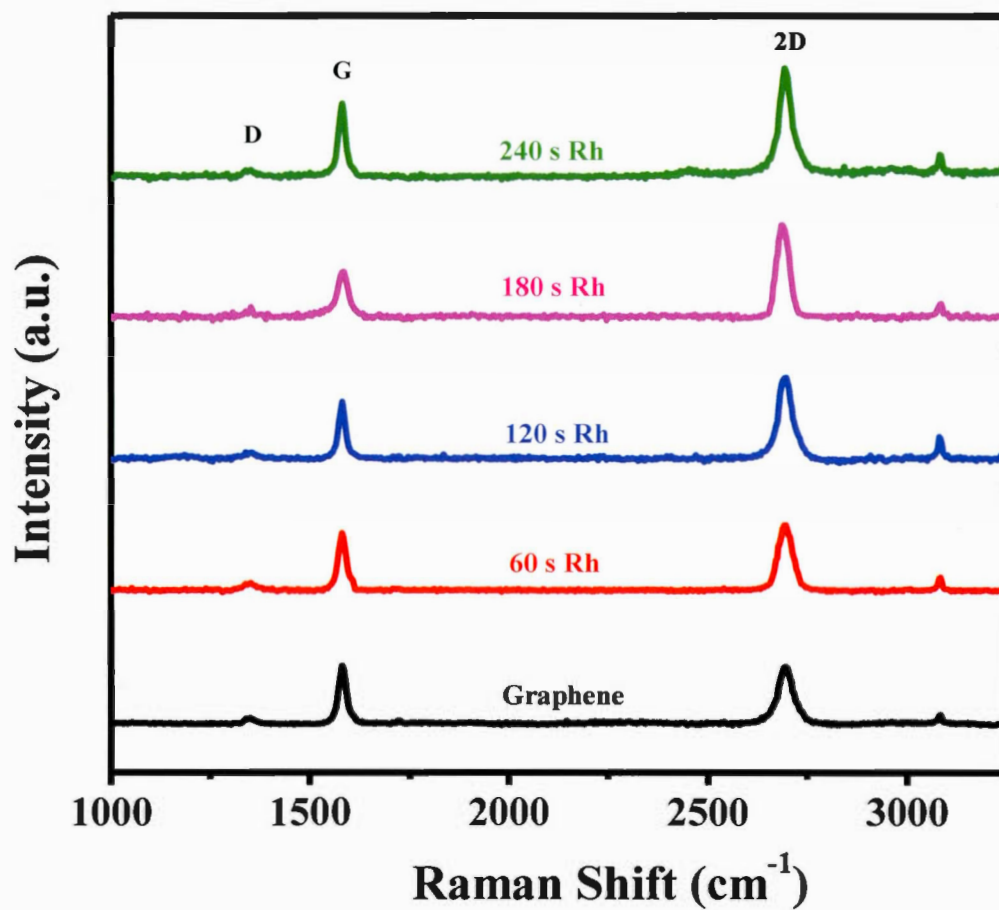


Figure 4.4 Raman spectra of the graphene electrode before and after rhodium at various deposition times from 60 to 240 seconds

XPS provided further information about the chemical state of rhodium decorated graphene surfaces. Figure 4.5 shows the survey XPS spectra of graphene and Rh-graphene at 120 second deposition time which was chosen as an example for the comparison and the high resolution of the elemental analysis of rhodium. The survey spectrum of the composite material (red line) revealed the presence of the elemental Rh species on the electrode surface (Figure 4.5A). The high resolution of the Rh signal was further investigated (Figure 4.5B). Two bands of Rh3d(5/2) and Rh3d(3/2) are observed at binding energies of 307.4 and 312.1 eV, respectively. The energy splitting value of 4.7 eV indicates the formation of metallic RhNPs. The broadening Rh3d3/2 component as compared to Rh3d5/2 was obtained which indicate that a Coster-Kronig effect was observed (Abe *et al.*, 2001). In addition, rhodium oxide with binding energy signals of 3d3/2 at 314.1 eV and Rh 3d5/2 at 308.8 eV (blue dot lines) was also present on RhNPs (Ambrosi et Pumera, 2013; Mevellec *et al.*, 2006).

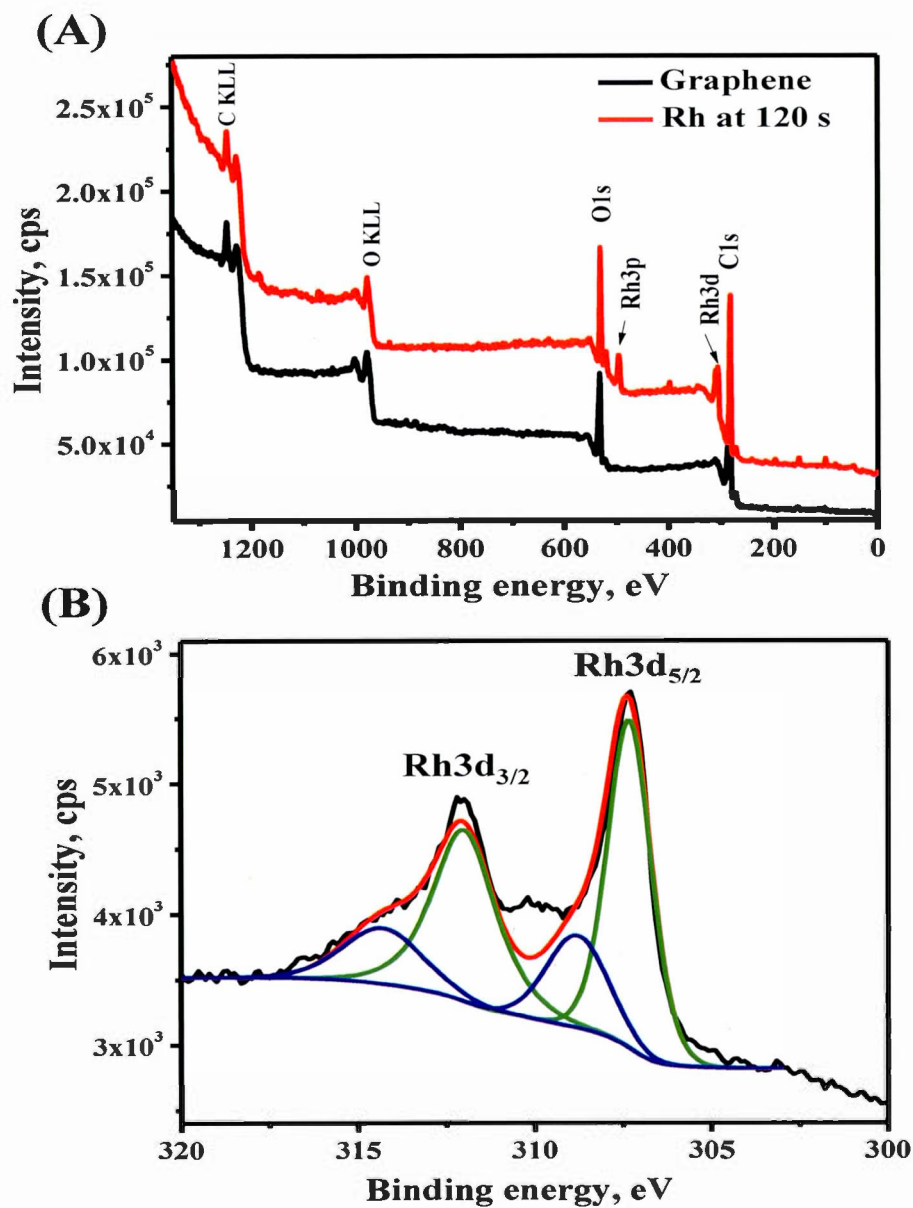


Figure 4.5 XPS of (A) survey spectrum on the graphene electrode before and after rhodium (B) the high resolution and deconvoluted spectra of Rh3d on the graphene rhodium electrode.

To show its potential use as a working electrode for chemical and electrochemical sensing, the developed Rh-graphene composited material was used as the detection probe for H_2O_2 . Cyclic voltammetry was used to investigate the electrochemical behavior of the Rh decorated CVD graphene probe toward H_2O_2 . Typical cyclic voltammograms obtained for concentration ranging from 0 to 5.0 mM of H_2O_2 in 0.1 M PBS pH 7.0 (scan rate: 50 mV s^{-1}) at five different electrodes, i.e., single layer CVD graphene, 60, 120, 180 and 240 sec of Rh deposited on CVD graphene are shown in Figure 4.6. At the CVD graphene electrode, the oxidation of H_2O_2 is observed above a potential of +0.3 V. with an anodic current in the nA range. The low catalytic activity of graphene electrode toward H_2O_2 was attributed from low density of edge plane defects. A similar phenomenon is observed when applied to detect electrolyte like $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, a slower electron transfer was obtained as compared to graphite type electrodes (Ambrosi et Pumera, 2013). This demonstrates that a single layer CVD-graphene can be used as the detection probe for H_2O_2 but with a current response which is very low.

The low signal to noise ratio problem can occur when the CVD graphene is used to probe to detect H_2O_2 at low concentration. On the other hand, the Rh-graphene probes display an anodic response starting at +0.2 V (Figure 4.6B-E). The decrease in the oxidation potential is mostly due to the catalytic effect of Rh. Not only the oxidation of H_2O_2 was observed but also the reduction can be an option to monitor the detection. As it can be seen, the current response appear at a lower potential than +0.2 V. The major result is that after rhodium deposition, an improvement of 1000 times in the current intensity is observed, the anodic current increases from nA to μA range. For this part of the study, the evolution of hydrogen peroxide is followed in the anodic current region since it exhibits a high sensitivity in this area.

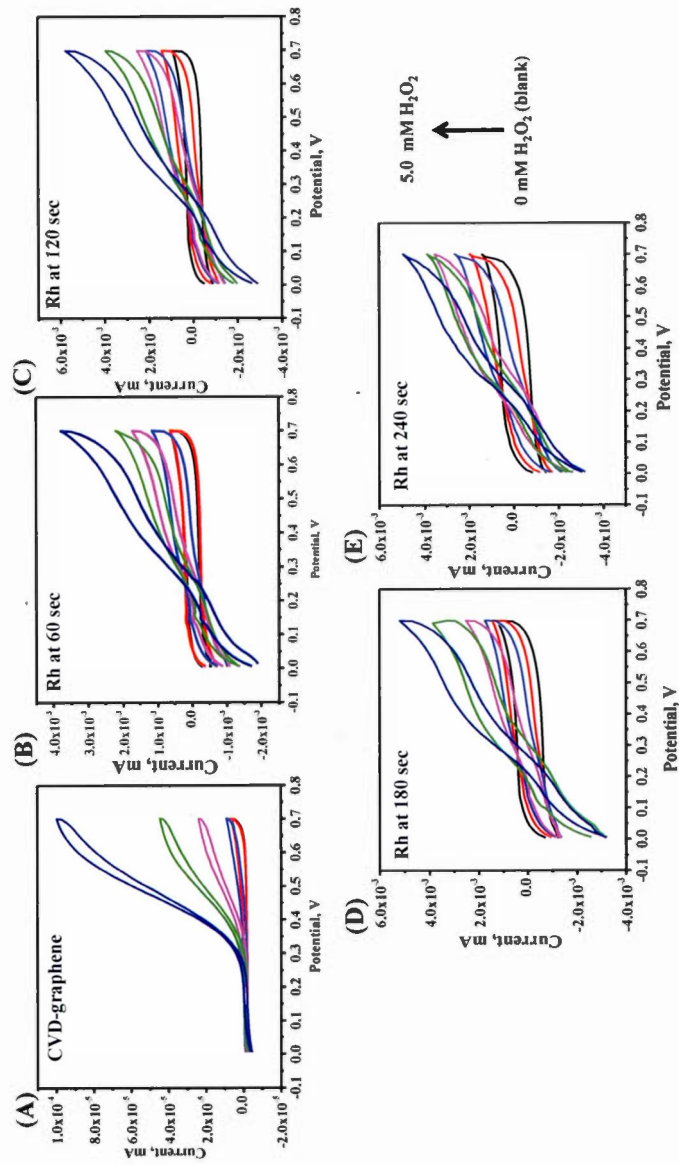


Figure 4.6 Cyclic voltammograms for the oxidation of 0 to 5.0 mM H_2O_2 in 0.1 M PBS pH 7.0 at the CVD graphene and various deposition times of Rh on CVD graphene; scan rate: 50 mV s^{-1}

In order to compare the detection sensitivity of the different probes, chronoamperometric measurements were carried out (Figure 4.7A). A detection potential of +0.3 V was applied to the sensors made with graphene and Rh decorated graphene. The chronoamperograms for a concentration of 2.0 mM of H₂O₂ (red line) and blank, 0.1 M phosphate buffer pH 7.0 (blank line) for each individual electrode is shown in Figure 4.7A.

As we can see, the anodic current obtained from CVD-graphene (Figure 4.7A inset) was very low compared to Rh-graphene materials. While the Rh deposition time increases from 60 sec to 120 sec, the anodic current increased. After 120 sec the current responses become constant. The calibration curve of the H₂O₂ sensing were performed in the range of 0.1 to 5.0 mM H₂O₂. Current measurements were made after 20 sec and the corresponding calibration plot is shown in Figure 4.7B. The current response displays a good linear relationship with the concentration of H₂O₂. The sensitivities (slopes of the calibration curve) were summarized in Supplementary data Figure B5. The CVD graphene shows a sensitivity of $4.77 \pm 0.014 \mu\text{A mM}^{-1}$, while for the 60 sec of Rh deposition, the sensitivity is measured to be $343 \pm 36 \mu\text{A mM}^{-1}$, which represents an improvement of 73 times. By increasing the Rh deposition time from 60 to 120 s the sensitivity further increases by 2 times, and then no significantly different of detection sensitivity was observed after 180 sec. This phenomenon can be explained by the results obtained from SEM. After 180 sec, Rh deposition particles grown until the interconnected with neighbored particles was observed. The formation of large Rh clusters reduces the active area and leads to saturation in the sensitivity. The increase in the sensitivity due to the presence of RhNPs on the graphene surface demonstrate that RhNPs helped to enhance the current signal by tuning the intrinsic properties of graphene, in particular its electrical conductivity (Stankovich *et al.*, 2006).

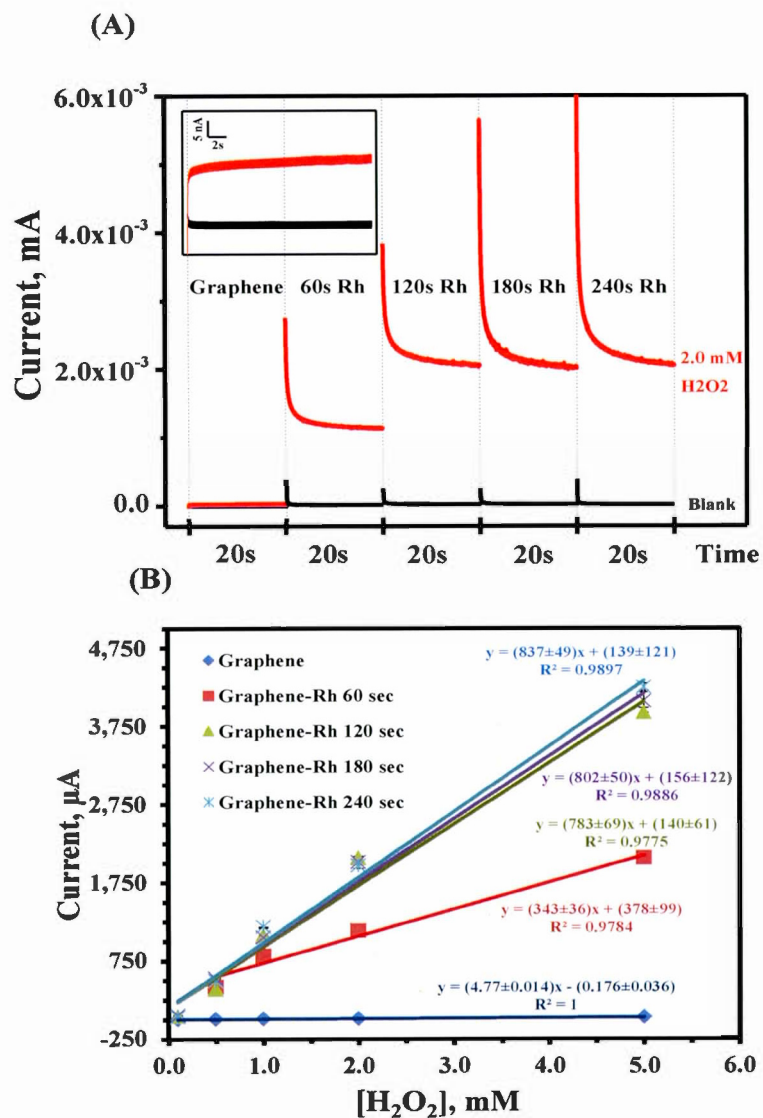


Figure 4.7 (A) Example chronoamperograms with (red line) and without (black line) 2.0 mM hydrogen peroxide at various electrodes, step potential: +0.3 V. Inset shows the zoom in response to CVD graphene (B) Calibration curve (the currents were measured at a time of 20 s).

4.6 Conclusion

In this paper, rhodium nanoparticles decorated CVD graphene electrodes are presented. The size and population of the particles can be controlled by tuning the electrodeposition time. Nucleation occurs around 60 sec of deposition and their maximum size is reached after 180 sec where the neighbor particles start to interconnect and form agglomerates. The CVD graphene film transferred onto PET substrates shows excellent flexibility and desirable mechanical properties.

The Rh-CVD graphene composite electrode is used as the signal-transducing element for hydrogen peroxide sensors. The sensitivity of the sensors is improved by increasing the Rh population. In particular, the Rh-CVD graphene electrode reached the maximum detection sensibility at a deposition time of 180 second. The limit of detection for hydrogen peroxide was obtained at 0.05 mM H_2O_2 (S/N=3). We expect that our approach can provide a beneficial method for preparing Rh decorated CVD graphene composites with population control. That can be used for the fabrication of high-performance flexible and transparent sensors in the future. Moreover, the study of the nucleation and growth mechanism of nanoparticles on different carbon surface structures and functional groups would be very useful for material science development.

4.7 Acknowledgement

This work was supported through funding from the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologies (FQRNT) and the Regroupement Stratégique en Microsystems du Québec (ReSMIQ). We acknowledge all the characterization centers including NanoQAM, Le Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM2) and Laboratoire de Caractérisation des Matériaux (LCM).

CHAPITRE V

CONCLUSION

Dans ce mémoire, le nouveau matériau découvert par Novoselov et Geim a été synthétisé en utilisant deux techniques très différentes. Tout d'abord, nous avons synthétisé le graphène en grande quantité en utilisant la synthèse de Hummers modifiée. L'avantage de synthétiser le graphène par voie chimique est l'obtention d'un matériau versatile qui est capable d'être adapté pour différentes applications. Notamment la fabrication d'une membrane poreuse d'une épaisseur de 1.5 cm et d'un diamètre de 3 cm que nous avons nommé mousse. La deuxième méthode employée est la CVD. Cette méthode n'est pas aussi versatile que la voie chimique. Cependant, elle permet d'obtenir un monofeuillet de graphène de haute qualité en termes de structure cristalline et possédant des propriétés très intéressantes notamment en termes de conductivité électrique, mécanique et optique.

Deux applications ont été explorées pour ces deux matériaux. La première fut l'utilisation de la membrane poreuse dans l'absorption de composé pouvant perturber le système endocrinien, tel que le BPA, Progestérone et Norethisterone. La caractérisation de la membrane a montré que le processus de fabrication de la mousse n'altérerait pas le squelette carbone graphénique des feuillets et que sa structure présente des macropores. Les tests d'absorption ont montré que la membrane est capable d'absorber de larges molécules avec des pourcentages d'extraction appréciable de 68% pour le BPA, 49% pour la progestérone et 80% pour le Norethisterone. Due à la versatilité et la simplicité de la méthode de fabrication de la

mousse, deux perspectives peuvent être envisagées pour le matériau proposé. Premièrement, n'ayant aucune spécificité pour l'absorption de contaminants, sa forme et son épaisseur, pourraient être modifiés afin d'être exploitées au niveau industriel à la place des filtres déjà commercialisés et être utilisés pour filtrer les eaux ménagères par exemple. Deuxièmement, la matrice de la membrane peut être optimisée afin de rendre l'absorption à un contaminant plus spécifique. Ceci pourrait se faire en incluant un composé ayant une affinité particulière avec le contaminant d'intérêt. De même, ce type de membrane peut être utilisé dans le domaine de l'énergie pour améliorer les performances des batteries dues à sa porosité qui lui confère une grande surface réactive.

La deuxième application est la fabrication d'une électrode de travail composite graphène-CVD-RhNps pour la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène. La caractérisation du matériau a démontré que la nucléation ainsi que la formation des nanoparticules de rhodium à la surface du graphène se faisaient de manière progressive et non instantanée contrairement au dépôt sur le graphite pyrolytique. L'étude du comportement électrochimique a montré que l'électrode de graphène simple est capable de détecter le peroxyde d'hydrogène mais avec une sensibilité faible. Cependant, le dépôt de nanoparticules améliore la sensibilité de détection pour l'analyte d'intérêt tant dans la fenêtre d'oxydation que dans la fenêtre de réduction. En outre, la sensibilité de la détection dépend grandement de la taille des nanoparticules qui elle dépend du temps. Une étude plus poussée de la détection du peroxyde d'hydrogène en présence de composants pouvant interférer avec le signal électrique serait intéressante. Ceci pourrait entre autres mener à la réalisation d'essais avec des échantillons réels. Une comparaison de la performance de notre électrode pourra ainsi se faire avec les matériaux trouvés sur le marché de nos jours.

APPENDICE A

SUPPLEMENTARY INFORMATION CHAPITRE 3:

REDUCED GRAPHENE OXIDE BASED FOAM AS AN ENDOCRINE DISRUPTOR ADSORBANT IN AQUAOUS SOLUTIONS

Jeanne N'Diaye^a, Sujittra Poorahong^b, Ons Hmam^a, Gaston Jimenez Contreras^a
Ricardo Izquierdo^b and Mohamed Siaj^{a,*}

^a Department of Chemistry and Biochemistry, Université du Québec à Montréal,
Montréal QC, H3C 3P8, Canada

^b Department of Computer Science, Université du Québec à Montréal, Montréal, QC,
H3C 3P8, Canada

*Corresponding author at: Email: siaj.mohamed@uqam.ca;

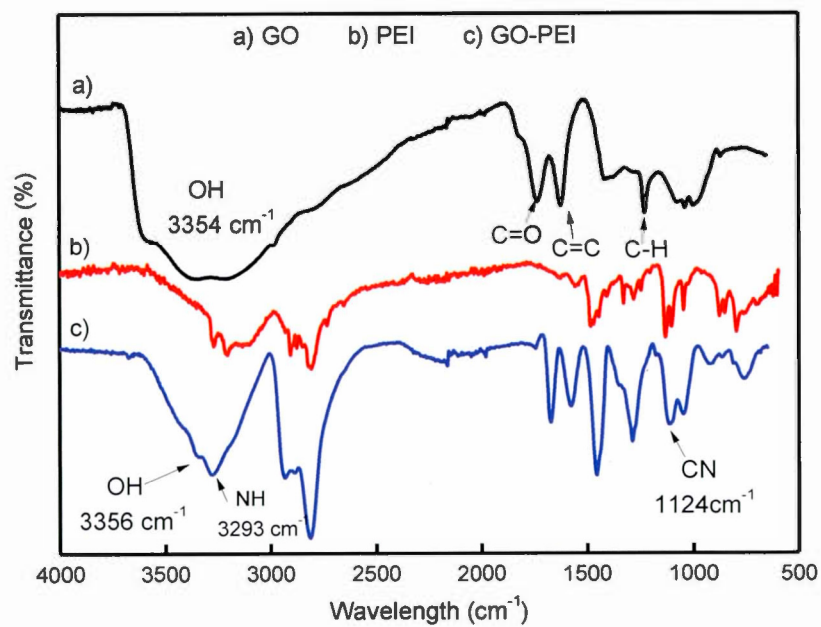


Figure A.1 Fig S 1 : FTIR spectra

APPENDICE B

SUPPLEMENTARY INFORMATION CHAPITRE 4: TUNABLE DECORATION OF CVD- GRAPHENE WITH RHODIUM NANOPARTICLES FOR ENHANCED ELECTROCHEMICAL DETECTION OF HYDROGEN PEROXIDE.

Jeanne N'Diaye^a, Sujittra Poorahong^b, Ons Hmam^a, Ricardo Izquierdo^{b*} and Mohamed Siaj^{a,*}

^a Department of Chemistry and Biochemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal QC, H3C 3P8, Canada

^b Department of Computer Science, Université du Québec à Montréal, Montréal, QC, H3C 3P8, Canada

*Corresponding author at: Email: siaj.mohamed@uqam.ca; izquierdo.ricardo@uqam.ca

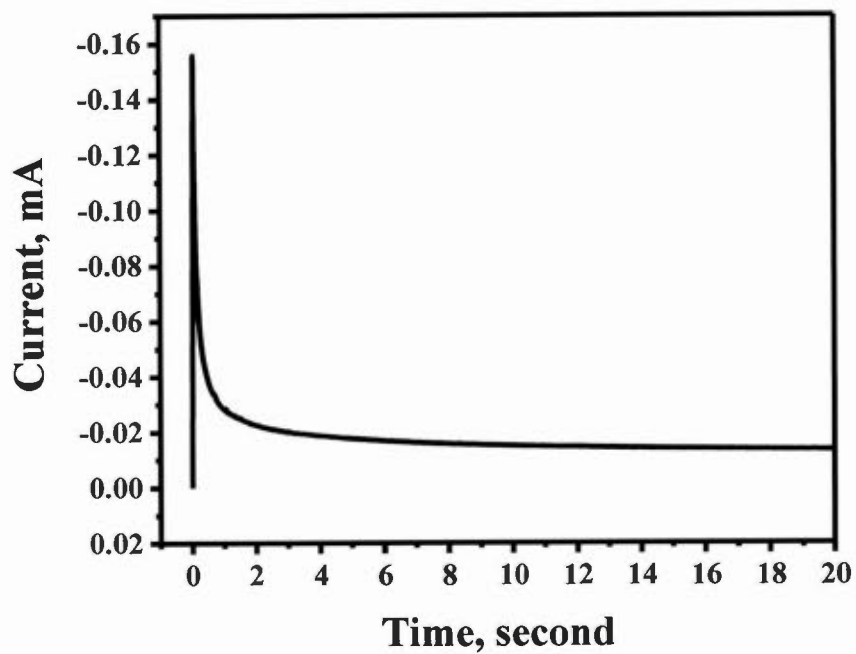


Figure B.1 Figure 1S Typical potentiostatic current transients for the nucleation of Rh on CVD graphene from a 500 ppm RhCl_3 pH 5.0 on CVD graphene at potential -0.8 V vs Ag/AgCl.

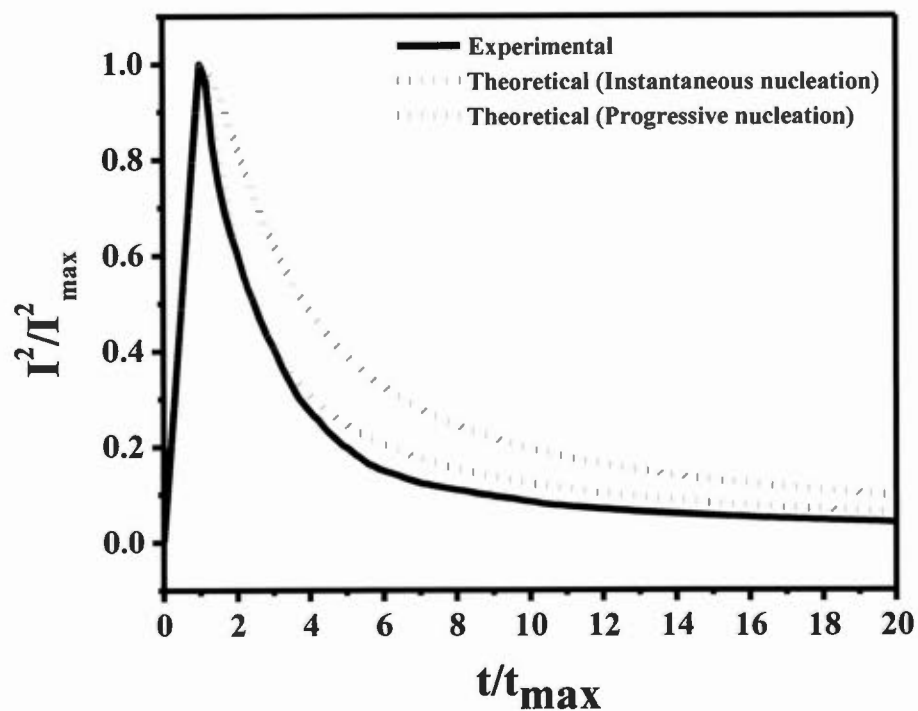
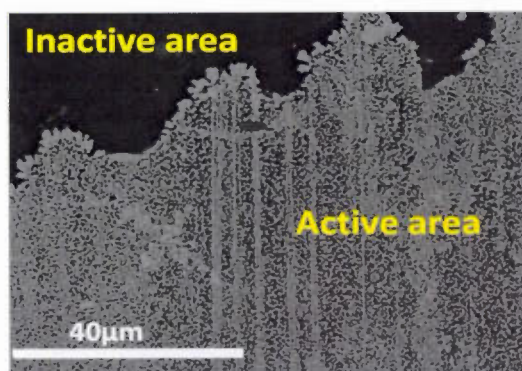
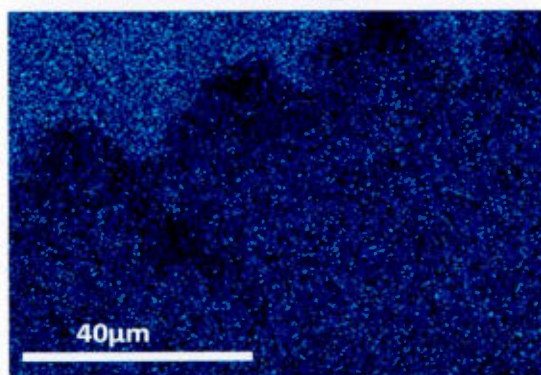


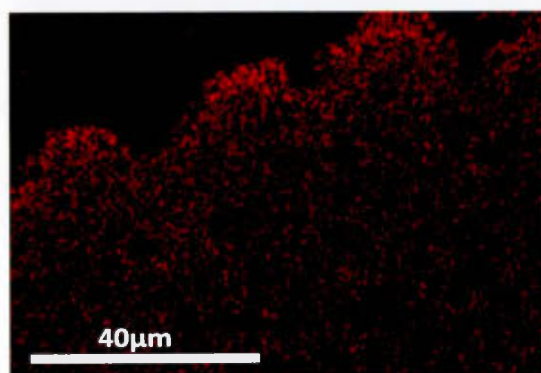
Figure B.2 Figure 2S $(I/I_{\max})^2$ vs t/t_{\max} analysis of transient responses for Rh electrodeposition on CVD graphene compare with the data calculated for instantaneous and progressive nucleation from Sharifker and Hills



SEM image



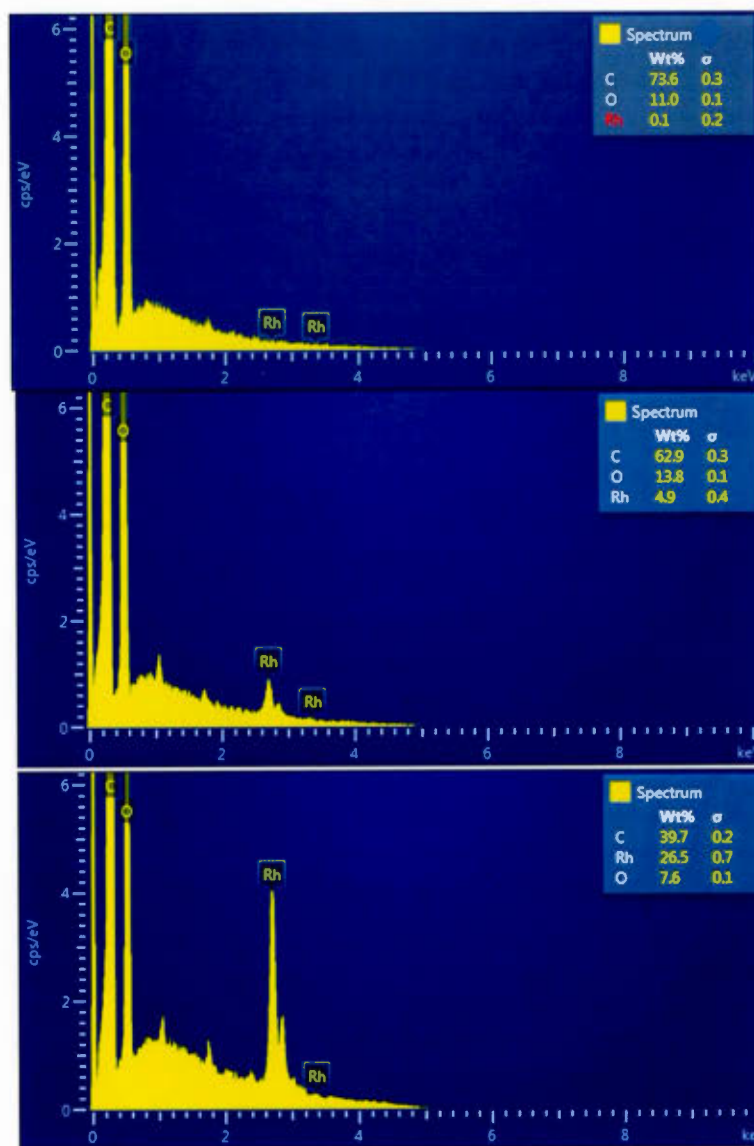
Carbon mapping



Rhodium mapping

Figure B.3

Figure 3S EDS mapping



Graphene

Rh at 120 sec

Rh at 240 sec

Figure B.4 Figure 4S EDS intensity

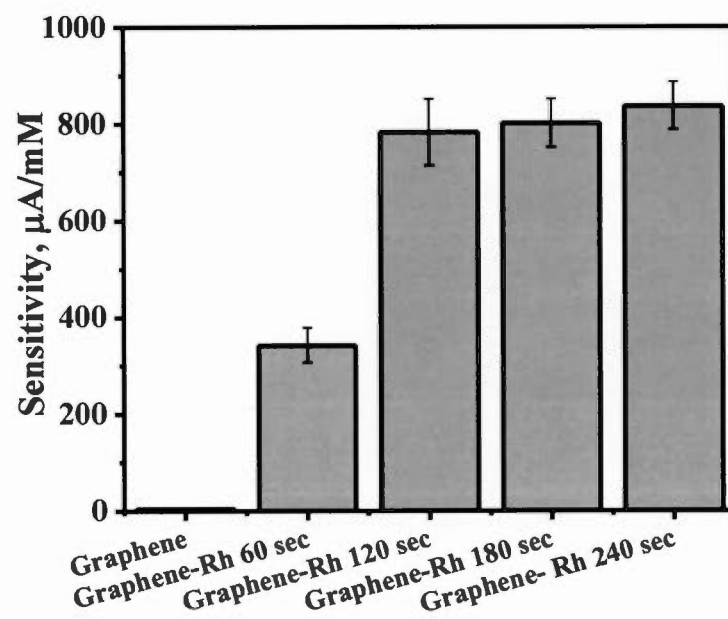


Figure B.5 Figure 5S compared sensitivity for various electrodes

BIBLIOGRAPHIE

- Abe, Y., Kato, K., Kawamura, M. et Sasaki, K. (2001). Rhodium and Rhodium Oxide Thin Films Characterized by XPS. *Surface Science Spectra*, 8(2), 117-125. doi: [doi:http://dx.doi.org/10.1116/11.20010801](http://dx.doi.org/10.1116/11.20010801) Récupéré de <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/sss/8/2/10.1116/11.20010801>
- Ahalya, N., Kanamadi, R.D. et Ramachandra, T.V. (2005). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arientinum*). *Electronic Journal of Biotechnology; Vol 8, No 3 (2005)*. Récupéré de <http://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/v8n3-10/474>
- Ajay, K. et Chee Huei, L. (2013). Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends. Dans.
- Allen, M.J., Tung, V.C. et Kaner, R.B. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, 110(1), 132-145. doi: 10.1021/cr900070d Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/cr900070d>
- Ambrosi, A. et Pumera, M. (2013). Electrochemistry at CVD Grown Multilayer Graphene Transferred onto Flexible Substrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(5), 2053-2058. doi: 10.1021/jp311739n Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/jp311739n>
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Ri Kim, H., Song, Y.I., Kim, Y.-J., Kim, K.S., Ozyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B.H. et Iijima, S. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. [10.1038/nnano.2010.132]. *Nat Nano*, 5(8), 574-578. doi: <http://www.nature.com/nnano/journal/v5/n8/abs/nnano.2010.132.html#supplementary-information> Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
- Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. et Lau, C.N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902-907. doi: 10.1021/nl0731872 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl0731872>

- Basko, D.M., Piscanec, S. et Ferrari, A.C. (2009). Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene. *Physical Review B*, 80(16), 165413. Récupéré de <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.165413>
- Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C. et Vegas Fernández, F.J. (2005). Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. *Environmental Science & Technology*, 39(16), 6246-6250. doi: 10.1021/es0481169 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/es0481169>
- Becerril, H.A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R.M., Bao, Z. et Chen, Y. (2008). Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano*, 2(3), 463-470. doi: 10.1021/nn700375n Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nn700375n>
- Bi, H., Xie, X., Yin, K., Zhou, Y., Wan, S., He, L., Xu, F., Banhart, F., Sun, L. et Ruoff, R.S. (2012). Spongy Graphene as a Highly Efficient and Recyclable Sorbent for Oils and Organic Solvents. *Advanced Functional Materials*, 22(21), 4421-4425. doi: 10.1002/adfm.201200888 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201200888>
- Brodie, B.C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259. Récupéré de <http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/149/249.short>
- Brownson, D.A.C., Munro, L.J., Kampouris, D.K. et Banks, C.E. (2011). Electrochemistry of graphene: not such a beneficial electrode material? [10.1039/C1RA00393C]. *RSC Advances*, 1(6), 978-988. doi: 10.1039/C1RA00393C Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C1RA00393C>
- Brylev, O., Roué, L. et Bélanger, D. (2005). Rhodium electrodeposition on pyrolytic graphite electrode: Analysis of chronoamperometric curves. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581(1), 22-30. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.04.006> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072805002226>
- Casiraghi, C., Pisana, S., Novoselov, K.S., Geim, A.K. et Ferrari, A.C. (2007). Raman fingerprint of charged impurities in graphene. *Applied Physics Letters*, 91(23), 233108. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2818692> Récupéré de <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/91/23/10.1063/1.2818692>

- Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S. et Geim, A.K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109-162. Récupéré de <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
- Chabot, V., Higgins, D., Yu, A., Xiao, X., Chen, Z. et Zhang, J. (2014). A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. [10.1039/C3EE43385D]. *Energy & Environmental Science*, 7(5), 1564-1596. doi: 10.1039/C3EE43385D Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C3EE43385D>
- <http://pubs.rsc.org.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/en/content/articlepdf/2014/ee/c3ee43385d>
- Chen, D., Feng, H. et Li, J. (2012). Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6027-6053. doi: 10.1021/cr300115g Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/cr300115g>
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. et Kang, Y.S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52-71. doi: 10.1080/10408430903505036 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1080/10408430903505036>
- Cooper, D.R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Majlis, N., Massicotte, M., Vandsburger, L., Whiteway, E. et Yu, V. (2012). Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, 56. doi: 10.5402/2012/501686 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.5402/2012/501686>
- Coraux, J., N'Diaye, A.T., Busse, C. et Michely, T. (2008). Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Letters*, 8(2), 565-570. doi: 10.1021/nl0728874 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl0728874>
- Couse, J.F., Dixon, D., Yates, M., Moore, A.B., Ma, L., Maas, R. et Korach, K.S. (2001). Estrogen Receptor- α Knockout Mice Exhibit Resistance to the Developmental Effects of Neonatal Diethylstilbestrol Exposure on the Female Reproductive Tract. *Developmental Biology*, 238(2), 224-238. doi: <http://dx.doi.org/10.1006/dbio.2001.0413> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012160601904130>
- http://ac.els-cdn.com/S0012160601904130/1-s2.0-S0012160601904130-main.pdf?_tid=e020733c-d0e8-11e4-b5a0-00000aab0f26&acdnat=1427066113_6a7b38d9c6927a65818ca3b4aad5f9bb

- Cui, P., Lee, J., Hwang, E. et Lee, H. (2011). One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. [10.1039/C1CC15569E]. *Chemical Communications*, 47(45), 12370-12372. doi: 10.1039/C1CC15569E Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C1CC15569E>
- De, S., King, P.J., Lotya, M., O'Neill, A., Doherty, E.M., Hernandez, Y., Duesberg, G.S. et Coleman, J.N. (2010). Flexible, Transparent, Conducting Films of Randomly Stacked Graphene from Surfactant-Stabilized, Oxide-Free Graphene Dispersions. *Small*, 6(3), 458-464. doi: 10.1002/sml.200901162 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/sml.200901162>
- Desta, M.B. (2013). Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. *Journal of Thermodynamics*, 2013, 6. doi: 10.1155/2013/375830 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1155/2013/375830>
- Douglas A. Skoog, T.A.N., F. James Holler. (2003a). Spectrometry atomique par rayon X Dans Boeck, D. (dir.), *Principes d'analyse instrumentale* (p. 278-280).
- Douglas A. Skoog, T.A.N., F. James Holler. (2003b). Spectroscopie Raman. Dans Boeck, D. (dir.), *Principe d'Analyse instrumentale* (p. 430-443).
- Dresselhaus, M.S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G. et Saito, R. (2010). Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3), 751-758. doi: 10.1021/nl904286r Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl904286r>
- Eda, G., Fanchini, G. et Chhowalla, M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. [10.1038/nnano.2008.83]. *Nat Nano*, 3(5), 270-274. doi: http://www.nature.com/nnano/journal/v3/n5/supinfo/nnano.2008.83_S1.html Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.83>
- Eissa, S., Jimenez, G., Mahvash, F., Guermoune, A., Tlili, C., Szkopek, T., Zourob, M. et Siaj, M. (2015). Functionalized CVD monolayer graphene for label-free impedimetric biosensing. *Nano Research*, 8(5), 1698-1709. doi: 10.1007/s12274-014-0671-0 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-014-0671-0>
- Eissa, S., L'Hocine, L., Siaj, M. et Zourob, M. (2013). A graphene-based label-free voltammetric immunosensor for sensitive detection of the egg allergen ovalbumin. [10.1039/C3AN36883A]. *Analyst*, 138(15), 4378-4384. doi: 10.1039/C3AN36883A Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C3AN36883A>

- Eissa, S., Ng, A., Siaj, M. et Zourob, M. (2014). Label-Free Voltammetric Aptasensor for the Sensitive Detection of Microcystin-LR Using Graphene-Modified Electrodes. *Analytical Chemistry*, 86(15), 7551-7557. doi: 10.1021/ac501335k Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/ac501335k>
- Freundlich, H. (1906). *Ueber die Adsorption in Loesungen*. Leipzig : Engelmann.
- Fuhrer., M.S. *An introduction to graphene electronic structure*. Récupéré le 15-12 2015 de www.physics.umd.edu/mfuhrer/Presentations/GrapheneIntro.pps
- Gao, Y., Liu, L.-Q., Zu, S.-Z., Peng, K., Zhou, D., Han, B.-H. et Zhang, Z. (2011). The Effect of Interlayer Adhesion on the Mechanical Behaviors of Macroscopic Graphene Oxide Papers. *ACS Nano*, 5(3), 2134-2141. doi: 10.1021/nn103331x Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nn103331x>
- Geim, A.K. et Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. [10.1038/nmat1849]. *Nat Mater*, 6(3), 183-191. Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>
- Gong, J.R. (2011). *Graphene – Synthesis, Characterization, Properties and Applications* Gong, J. R. (Ed.), (p. 194). InTech. <http://www.intechopen.com/books/graphene-synthesis-characterization-properties-and-applications> 10.5772/1742
- H. Hei, R.W., X. Liu, L. He and G. Zhang. (2012). Controlled Synthesis and Characterization of Nobel Metal Nanoparticles. *Soft Nanoscience Letters*, 2(03), 34-40.
- Hass, J., Heer, W.A.d. et Conrad, E.H. (2008). The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(32), 323202. Récupéré de <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=32/a=323202>
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C. et Coleman, J.N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. [10.1038/nnano.2008.215]. *Nat Nano*, 3(9), 563-568. doi: http://www.nature.com/nnano/journal/v3/n9/supinfo/nnano.2008.215_S1.html Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
- Heyrovska, R. (2008). Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon. *ArXiv e-prints*, 0804, Récupéré de <http://adsabs.harvard.edu/abs/2008arXiv0804.4086H>

- Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., Yan, Q., Boey, F. et Zhang, H. (2011). Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small*, 7(14), 1876-1902. doi: 10.1002/smll.201002009 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201002009>
- Hummers, W.S. et Offeman, R.E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339. doi: 10.1021/ja01539a017 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Jacky, R. (2013). Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. [Article de base documentaire]. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie, base documentaire : TIB387DUO*(ref. article : p865). Récupéré de <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/>
- Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y. et Hong, B.H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. [10.1038/nature07719]. *Nature*, 457(7230), 706-710. doi: http://www.nature.com/nature/journal/v457/n7230/supinfo/nature07719_S1.html Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nature07719>
- Kwon, S.-Y., Ciobanu, C.V., Petrova, V., Shenoy, V.B., Bareño, J., Gambin, V., Petrov, I. et Kodambaka, S. (2009). Growth of Semiconducting Graphene on Palladium. *Nano Letters*, 9(12), 3985-3990. doi: 10.1021/nl902140j Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl902140j>
- Lai, L., Huang, G., Wang, X. et Weng, J. (2010). Solvothermal syntheses of hollow carbon microspheres modified with -NH₂ and -OH groups in one-step process. *Carbon*, 48(11), 3145-3156. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.053> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310003209>
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. et Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887), 385-388. Récupéré de <http://www.sciencemag.org/content/321/5887/385.abstract>

- Lee, J., Shim, S., Kim, B. et Shin, H.S. (2011). Surface-Enhanced Raman Scattering of Single- and Few-Layer Graphene by the Deposition of Gold Nanoparticles. *Chemistry – A European Journal*, 17(8), 2381-2387. doi: 10.1002/chem.201002027 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201002027>
- Li, X., Cai, W., Colombo, L. et Ruoff, R.S. (2009). Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling. *Nano Letters*, 9(12), 4268-4272. doi: 10.1021/nl902515k Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl902515k>
- Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Guo, T. et Chen, Y. (2009). Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 19(14), 2297-2302. doi: 10.1002/adfm.200801776 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200801776>
- Lidia Martínez, E.R.a.R.N. (2012). X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Characterization of Engineered Elastomer Surfaces. Dans Farrukh, M. A. (dir.), *Advanced Aspects of Spectroscopy* (p. 165-168) : InTech. Récupéré de <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/38640.pdf> doi: 10.5772/2757
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. et Tour, J.M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814. doi: 10.1021/nn1006368 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nn1006368>
- Mattevi, C., Kim, H. et Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. [10.1039/C0JM02126A]. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334. doi: 10.1039/C0JM02126A Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM02126A>
- Medina, H., Lin, Y.-C., Jin, C., Lu, C.-C., Yeh, C.-H., Huang, K.-P., Suenaga, K., Robertson, J. et Chiu, P.-W. (2012). Metal-Free Growth of Nanographene on Silicon Oxides for Transparent Conducting Applications. *Advanced Functional Materials*, 22(10), 2123-2128. doi: 10.1002/adfm.201102423 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201102423>
- Methods, T. (2015) *Raman spectroscopy*. Récupéré le 30-11 2015 de <http://laser-detect.com/technology-methods/>

- Mevellec, V., Nowicki, A., Roucoux, A., Dujardin, C., Granger, P., Payen, E. et Philippot, K. (2006). A simple and reproducible method for the synthesis of silica-supported rhodium nanoparticles and their investigation in the hydrogenation of aromatic compounds. [10.1039/B605893K]. *New Journal of Chemistry*, 30(8), 1214-1219. doi: 10.1039/B605893K Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/B605893K>
- Miscoria, S.A., Barrera, G.D. et Rivas, G.A. (2002). Analytical Performance of a Glucose Biosensor Prepared by Immobilization of Glucose Oxidase and Different Metals into a Carbon Paste Electrode. *Electroanalysis*, 14(14), 981-987. doi: 10.1002/1521-4109(200208)14:14<981::AID-ELAN981>3.0.CO;2-1 Récupéré de [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4109\(200208\)14:14<981::AID-ELAN981>3.0.CO;2-1](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4109(200208)14:14<981::AID-ELAN981>3.0.CO;2-1)
- Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R. et Geim, A.K. (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308. Récupéré de <http://www.sciencemag.org/content/320/5881/1308.abstract>
- Newbold, R.R., Hanson, R.B., Jefferson, W.N., Bullock, B.C., Haseman, J. et McLachlan, J.A. (2000). Proliferative lesions and reproductive tract tumors in male descendants of mice exposed developmentally to diethylstilbestrol. *Carcinogenesis*, 21(7), 1355-1363. Récupéré de <http://carcin.oxfordjournals.org/content/21/7/1355.abstract>
- Newbold, R.R., Padilla-Banks, E. et Jefferson, W.N. (2006). Adverse Effects of the Model Environmental Estrogen Diethylstilbestrol Are Transmitted to Subsequent Generations. *Endocrinology*, 147(6), s11-s17. doi: 10.1210/en.2005-1164 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1210/en.2005-1164>
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V. et Firsov, A.A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. [10.1038/nature04233]. *Nature*, 438(7065), 197-200. Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>
- Park, J., Jayawardana, H.S.N., Chen, X., Jayawardana, K.W., Sundhoro, M., Ada, E. et Yan, M. (2015). A general method for the fabrication of graphene-nanoparticle hybrid material. [10.1039/C4CC07936A]. *Chemical Communications*, 51(14), 2882-2885. doi: 10.1039/C4CC07936A Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C4CC07936A>

- Pereira, G.F., Andrade, L.S., Rocha-Filho, R.C., Bocchi, N. et Biaggio, S.R. (2012). Electrochemical determination of bisphenol A using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 82(0), 3-8. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.157> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612005233>
- Pumera, M. (2011). Graphene in biosensing. *Materials Today*, 14(7-8), 308-315. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70160-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70160-2) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702111701602>
- RamanathanT, Abdala, A.A., StankovichS, Dikin, D.A., Herrera Alonso, M., Piner, R.D., Adamson, D.H., Schniepp, H.C., ChenX, Ruoff, R.S., Nguyen, S.T., Aksay, I.A., Prud'Homme, R.K. et Brinson, L.C. (2008). Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. [10.1038/nnano.2008.96]. *Nat Nano*, 3(6), 327-331. doi: http://www.nature.com/nnano/journal/v3/n6/supinfo/nnano.2008.96_S1.html Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.96>
- Roy, S., Soin, N., Bajpai, R., Misra, D.S., McLaughlin, J.A. et Roy, S.S. (2011). Graphene oxide for electrochemical sensing applications. [10.1039/C1JM12028J]. *Journal of Materials Chemistry*, 21(38), 14725-14731. doi: 10.1039/C1JM12028J Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C1JM12028J>
- Sattayasamitsathit, S., Gu, Y., Kaufmann, K., Jia, W., Xiao, X., Rodriguez, M., Minter, S., Cha, J., Burckel, D.B., Wang, C., Polsky, R. et Wang, J. (2013). Highly ordered multilayered 3D graphene decorated with metal nanoparticles. [10.1039/C2TA00954D]. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(5), 1639-1645. doi: 10.1039/C2TA00954D Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C2TA00954D>
- Scharifker, B. et Hills, G. (1983). Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, 28(7), 879-889. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468683851639>
- Schwierz, F. (2010). Graphene transistors. [10.1038/nnano.2010.89]. *Nat Nano*, 5(7), 487-496. Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.89>
- Seger, B. et Kamat, P.V. (2009). Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19), 7990-7995. doi: 10.1021/jp900360k Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/jp900360k>

- Soldano, C., Mahmood, A. et Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127-2150. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310000928>
- Song, Z., Chang, H., Zhu, W., Xu, C. et Feng, X. (2015). Rhodium Nanoparticle-mesoporous Silicon Nanowire Nanohybrids for Hydrogen Peroxide Detection with High Selectivity. [Article]. *Sci. Rep.*, 5. doi: 10.1038/srep07792
<http://www.nature.com/srep/2015/150115/srep07792/abs/srep07792.html#supplementary-information> Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/srep07792>
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T. et Ruoff, R.S. (2006). Graphene-based composite materials. [10.1038/nature04969]. *Nature*, 442(7100), 282-286. doi:http://www.nature.com/nature/journal/v442/n7100/supinfo/nature04969_S1.html Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nature04969>
- Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487. doi: 10.1002/cber.18980310237 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/cber.18980310237>
- Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J. et Ruoff, R.S. (2008). Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10), 3498-3502. doi: 10.1021/nl802558y Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl802558y>
- Sui, Z.-Y., Cui, Y., Zhu, J.-H. et Han, B.-H. (2013). Preparation of Three-Dimensional Graphene Oxide-Polyethylenimine Porous Materials as Dye and Gas Adsorbents. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(18), 9172-9179. doi: 10.1021/am402661t Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/am402661t>
- Sun, X., Liu, Z., Welsher, K., Robinson, J.T., Goodwin, A., Zaric, S. et Dai, H. (2008). Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery. *Nano research*, 1(3), 203-212. doi: 10.1007/s12274-008-8021-8 PMC. Récupéré de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2834318/>
- Sutter, P.W., Flege, J.-I. et Sutter, E.A. (2008). Epitaxial graphene on ruthenium. [10.1038/nmat2166]. *Nat Mater*, 7(5), 406-411. Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2166>

- Sylvain, L. et Éric, M. (2007). Spectrométries laser en analyse et caractérisation. [Article de base documentaire]. *Techniques de l'ingénieur Spectrométries, base documentaire : TIB390DUO*(ref. article : p2685). Récupéré de <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/spectrometries-42390210/spectrometries-laser-en-analyse-et-caracterisation-p2685/>
- Tetlow, H., Posthuma de Boer, J., Ford, I.J., Vvedensky, D.D., Coraux, J. et Kantorovich, L. (2014). Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment. *Physics Reports*, 542(3), 195-295. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2014.03.003> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157314001288>
- Varghese, S.S., Lonkar, S., Singh, K.K., Swaminathan, S. et Abdala, A. (2015). Recent advances in graphene based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 218, 160-183. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.062> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400515005146>
- Viculis, L.M., Mack, J.J. et Kaner, R.B. (2003). A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls. *Science*, 299(5611), 1361-1361. Récupéré de <http://www.sciencemag.org/content/299/5611/1361.short>
- Wallace, P.R. (1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9), 622-634. Récupéré de <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>
- Wang, J., Chen, L. et Liu, J. (1997). Critical comparison of metallized and mediator-based carbon paste glucose biosensors. *Electroanalysis*, 9(4), 298-301. doi: 10.1002/elan.1140090407 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/elan.1140090407>
- Wang, J.T.-W., Ball, J.M., Barea, E.M., Abate, A., Alexander-Webber, J.A., Huang, J., Saliba, M., Mora-Sero, I., Bisquert, J., Snaith, H.J. et Nicholas, R.J. (2014). Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, 14(2), 724-730. doi: 10.1021/nl403997a Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl403997a>
- Wang, W., Jiang, C., Zhu, L., Liang, N., Liu, X., Jia, J., Zhang, C., Zhai, S. et Zhang, B. (2014). Adsorption of Bisphenol A to a Carbon Nanotube Reduced Its Endocrine Disrupting Effect in Mice Male Offspring. *International Journal of Molecular Sciences*, 15(9), 15981-15993. doi: 10.3390/ijms150915981 PMC. Récupéré de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4200835/>

- Wang, X., Zhi, L. et Müllen, K. (2008). Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 8(1), 323-327. doi: 10.1021/nl072838r Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl072838r>
- Watcharotone, S., Dikin, D.A., Stankovich, S., Piner, R., Jung, I., Dommett, G.H.B., Evmenenko, G., Wu, S.-E., Chen, S.-F., Liu, C.-P., Nguyen, S.T. et Ruoff, R.S. (2007). Graphene-Silica Composite Thin Films as Transparent Conductors. *Nano Letters*, 7(7), 1888-1892. doi: 10.1021/nl070477+ Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl070477+>
- Wonbong Choi, J.-w.L. (2011). *Graphene: Synthesis and Applications*. (Vol. 3). CRC Press : Taylor & Francis Group.
- Wood, J.D., Schmucker, S.W., Lyons, A.S., Pop, E. et Lyding, J.W. (2011). Effects of Polycrystalline Cu Substrate on Graphene Growth by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 11(11), 4547-4554. doi: 10.1021/nl201566c Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl201566c>
- Wu, S., He, Q., Tan, C., Wang, Y. et Zhang, H. (2013). Graphene-Based Electrochemical Sensors. *Small*, 9(8), 1160-1172. doi: 10.1002/smll.201202896 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201202896>
- Wu, T., Chen, M., Zhang, L., Xu, X., Liu, Y., Yan, J., Wang, W. et Gao, J. (2013). Three-dimensional graphene-based aerogels prepared by a self-assembly process and its excellent catalytic and absorbing performance. [10.1039/C3TA10989E]. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(26), 7612-7621. doi: 10.1039/C3TA10989E Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA10989E>
- Xie, S., Liu, X. et Xia, Y. (2015). Shape-controlled syntheses of rhodium nanocrystals for the enhancement of their catalytic properties. *Nano Research*, 8(1), 82-96. doi: 10.1007/s12274-014-0674-x Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-014-0674-x>
- Xu, J., Wang, L. et Zhu, Y. (2012). Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption. *Langmuir*, 28(22), 8418-8425. doi: 10.1021/la301476p Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/la301476p>
- You, P., Liu, Z., Tai, Q., Liu, S. et Yan, F. (2015). Efficient Semitransparent Perovskite Solar Cells with Graphene Electrodes. *Advanced Materials*, 27(24), 3632-3638. doi: 10.1002/adma.201501145 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201501145>

- Yuan, C., Chen, C.-Y. et Hung, C.-H. (2013). Electrochemical remediation of BPA in a soil matrix by Pd/Ti and RuO₂/Ti electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43(12), 1163-1174. doi: 10.1007/s10800-013-0600-z Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-013-0600-z>
- Zhai, D., Liu, B., Shi, Y., Pan, L., Wang, Y., Li, W., Zhang, R. et Yu, G. (2013). Highly sensitive glucose sensor based on pt nanoparticle/polyaniline hydrogel heterostructures. *ACS Nano*, 7(4), 3540-3546. doi: 10.1021/nn400482d Scopus. Récupéré de <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84876561406&partnerID=40&md5=0e178bc1a384616b9a7f1bf1136b1064>
- Zhang, Y., Gomez, L., Ishikawa, F.N., Madaria, A., Ryu, K., Wang, C., Badmaev, A. et Zhou, C. (2010). Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(20), 3101-3107. doi: 10.1021/jz1011466 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/jz1011466>
- Zhenfeng Zhao, X.W., Jiale Qiu, Jingjing Lin, Doudou Xu, et Chang'an Zhang, M.L.a.X.Y. (2014). THREE-DIMENSIONAL GRAPHENE-BASED HYDROGEL/AEROGEL MATERIALS. *Rev.Adv.Mater.Sci.*, 36(2), 137-151. Récupéré de http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_23614/04_23614_zhao.html
- Zhou, M., Zhai, Y. et Dong, S. (2009). Electrochemical Sensing and Biosensing Platform Based on Chemically Reduced Graphene Oxide. *Analytical Chemistry*, 81(14), 5603-5613. doi: 10.1021/ac900136z Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/ac900136z>
- Zhu, Y., Cai, W., Piner, R.D., Velamakanni, A. et Ruoff, R.S. (2009). Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. *Applied Physics Letters*, 95(10), 103104. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3212862> Récupéré de <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/95/10/10.1063/1.3212862>